

Université  
de Toulouse

# THÈSE

## En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par :**

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

**Discipline ou spécialité :**

Hydrologie, Hydrochimie, Sol, Environnement (H2SE)

---

**Présentée et soutenue par :**

Mlle Marion MUSIELAK

**le :** vendredi 19 octobre 2012

**Titre :**

Etude numérique et Expérimentale des transferts de Composés  
Organiques Volatils du sol à l'air ambiant, en passant au travers du béton

---

**Ecole doctorale :**

Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace (SDU2E)

**Unité de recherche :**

Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse  
Groupe d'Etude sur les Milieux Poreux (UMR 5502)

**Directeur(s) de Thèse :**

Michel QUINTARD, Directeur de Recherche au CNRS (IMFT)  
Manuel MARCOUX, MCF à l'Université de Toulouse (UPS IMFT)

**Rapporteurs :**

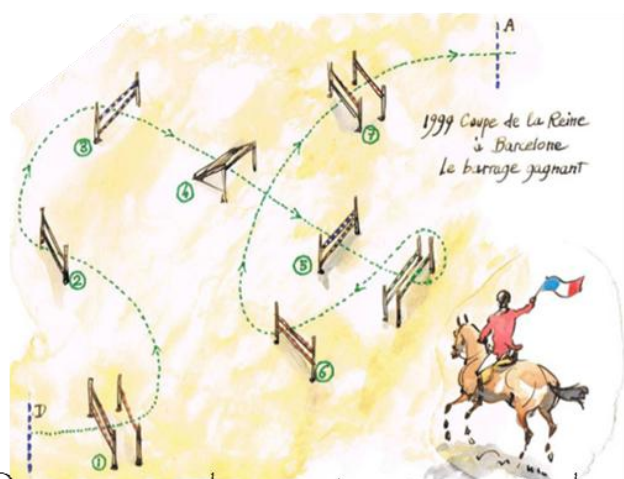
Henry Bertin, Directeur de Recherche au CNRS, TREFLE (Bordeaux)  
Patrice Blondeau, MCF-HDR à l'Université de la Rochelle

**Membre(s) du jury :**

Gilles Escadeillas, directeur du LMDC, professeur à l'INSA Toulouse  
Jean-Paul Gaudet, Ingénieur de Recherche, LTHE (Grenoble)  
Sylvie Traverse, chargée de projets BURGEAP (Lyon)  
Gerhard Schäfer, Directeur de recherche, CNRS (Strasbourg)



Faire une thèse c'est un peu comme enchaîner un parcours d'obstacles...



On commence par la reconnaissance : on repère les obstacles, les directions à prendre, on fait un plan...



Et puis on se lance, on saute les premiers obstacles...



On fait des expériences, on essaye de nouvelles méthodes...



Certains obstacles semblent infranchissables...  
On rencontre parfois de véritables murs...



Mais finalement on trouve des solutions, et les obstacles les plus redoutables deviennent de simples cavalettis...



Au final, on est content d'être arrivé au bout, fier du travail accompli et de l'expérience acquise...

*Illustrations de la page précédente extraites de : Cheval Savoir ([cheval-savoir.com](http://cheval-savoir.com)), Flosbury Flop : [Univers-cheval.com](http://Univers-cheval.com), dessins de  
Florence AVERLAND, affiche Championnats de France La Motte 2012.*

---

## REMERCIEMENTS

---

Un des noms commercial désignant le trichloréthylène en anglais est « tricky », se traduisant aussi en français comme « délicat », « difficile », voire « plein de complication. Je peux aujourd'hui affirmer que ce composé chimique porte très bien ce nom au vu des nombreuses péripéties expérimentales qu'il m'a fait endurer... Aussi, ces travaux de thèses n'auraient pas pu être réalisés sans l'aide ni le soutien des quelques personnes citées ici, et auxquelles je voudrais rendre mérite, avec un enthousiasme vif et sincère. En effet, les résultats, à la fois expérimentaux et numériques, présentés dans ce manuscrit, sont le fruit d'échanges divers avec des personnes d'horizons et spécialités variées, qui m'ont permis de faire progresser et aboutir mon étude.

Je tiens en premier lieu, à remercier les membres du jury, qui ont accepté d'apprécier cette thèse, Henry Bertin, Directeur de Recherche au **TREFLE** (Bordeaux), Patrice Blondeau, maître de conférence HDR à l'**Université de la Rochelle**, Jean-Paul Gaudet, Ingénieur de Recherche au **LTHE** (Grenoble), Gherard Schäfer, professeur à l'**Université de Strasbourg**, Gilles Escadeillas, professeur à l'INSA et directeur du **LMDC** (Toulouse), et Sylvie Traverse, directrice de projet R&D au **Burgeap** (Lyon).

Bien sûr, je remercie toute l'équipe de l'**IMFT**. Tout d'abord, mes encadrants Michel Quintard, directeur de thèse expérimenté dont la réputation n'est plus à faire, et Manuel Marcoux, dont les nombreuses idées m'ont permis d'avancer et de concrétiser mes projets. Je suis très reconnaissante aux techniciens et ingénieurs, sans qui les nombreux montages expérimentaux n'auraient pu voir le jour : merci à Ruddy Soeparno, pour toutes les heures passées à réparer, régler, mesurer, monter, démonter, remonter, re-démonter (...), Hervé Ayrolles, pour les réglages électroniques, Sébastien Cazin pour le traitement d'image, ainsi que l'équipe de l'atelier. Je pense aussi aux doctorants et post-doctorants, avec qui j'ai partagé trois années parsemées de doutes, de stress, mais aussi de joie, de réussites, et de soirées. Un chaleureux merci à Hossein Davarzani, pour ses collaborations multiples et son soutien ; David Bailly et Cédric Beaume, pour leur écoute et leur gentillesse ; Arnaud Pujol et Ian Billanou pour leur aide en modélisation ; Yohan Le Gac, Alexandre Lapène, Stéphanie Verran-Tissoires, Sophie Roman, Yohan Davit et Floran Hénou, pour leur bonne humeur ; Jérémie Viguié pour son appui en tomographie, et aussi Pierre-André Garambois pour sa présence, son appui et surtout ses bons repas. Une dédicace spéciale est ici méritée par Solenn Cotel, qui, par son énergie et sa passion, m'a véritablement donné envie de me lancer dans l'aventure de cette thèse. Merci Solenn pour ton amitié, ton dynamisme et tous les conseils avisés que tu as pu me donner. J'adresse aussi mes remerciements aux stagiaires qui ont travaillé très volontairement sous mon co-encadrement : José d'Arrigo et Anne-Sophie Drean, Thanh-Hai Nguyen, Slim Moussa et Habib Lissigui, Samuel Corman. Merci donc à toute cette EQUIPE : il est pour moi évident que la recherche est un véritable travail d'équipe, de partage de connaissances et de savoir-faire, et que les qualités et capacités de chacun réunies permettaient d'aboutir à un bel ensemble. Je regrette d'ailleurs pour lui qu'un cohabitant n'ai pu saisir cet aspect de la Recherche.

Tous mes remerciements vont également à l'équipe du **projet Fluxobat** pour leur intérêt et leur avis sur mon travail : Olivier Razakarisoa et Salsabil Marzougui du **LhyGes** ; Pierre Pimienta, Bernard Collingnan, et Malya Abdelouhab du **CSTB** ; Guillaume Gay, Corinne Hulot et Amadou Thiam de l'**INERIS** ; Juliette Chastanet et Jean Marie Côme de **BURGEAP**, Laurence Pepin et Carole Deleglise de **TERA ENVIRONNEMENT** et Julien Correa de la **Communauté Urbaine du Grand Lyon**.

Merci à toute l'équipe du **LMDC**, de l'**INSA Toulouse**, chez qui je suis allée chercher l'expertise en matière de béton : je leur suis infiniment reconnaissante pour leur appui à la préparation et caractérisation des échantillons de béton. Mes remerciements s'adressent en particulier à Jérôme Verdier, pour ses conseils précieux, Marc Bégué, pour son aide en porosimétrie Mercure notamment, Guillaume Lambaré pour son assistance aux mesures de spectrométrie de masse, David Guillouset pour son appui sur les mesures de granulométrie LASER (entre autres), Simone Julien pour son expertise en matière d'observation microscopique et Sylvain Dos Santos pour son aide sur les tests de résistance.

J'adresse mes sincères remerciements à la team du **SWES**, de l'**Université d'Arizona**, où j'ai eu l'opportunité d'aller faire des mesures de sorption dans des conditions idéales : thank you Mark L. Brusseau for your expertise and kindness ; thank you Candice Morrisson, Asma and Juliana for your help on my experiments ; et merci Jon Mainhagu, post-doc français expatrié, pour ta participation active à mes travaux et autres activités Tucsoniennes. I especially thank Benjamin Zimmerlund and Emily Kaleugher for their hospitality and for our trip to the Grand Canyon !

J'exprime ma vive gratitude à Antoine Rouilly et Guadalupe Vaca Medina du **LCA (ENSIACET-INRA)** pour leur appui sur les mesures de sorption par DVS.

Au même titre, je tiens à remercier Anne-Magali Seydoux, du **GET**, pour son expertise sur le MEB.

Je remercie Jean-Stéphane Condoret pour m'avoir confié 3 années de suite la charge des TDs de Phénomènes de Transferts à l'**ENSAT**, et Fabienne Bessac pour m'avoir permis de réaliser une intervention dans son cours sur la Mécanique des Fluides à l'**Ecole d'ingénieur de Purpan**. Enfin, merci à Camille Dumat, d'**Ecolab**, pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail, et pour la confiance qu'elle m'a accordé pour l'enseignement dans le Mastère Risk Engineering (**ICSI-INPT**).

Enfin, je remercie ma merveilleuse famille et belle-famille, ainsi que mes amis, d'ici ou là-bas (et pour n'en citer qu'une : Marido !), de m'avoir soutenu dans ces trois années de labeur, et bien sûr Ben, mon amour, d'avoir toujours été là pour moi.

Toutes ces personnes ont contribué à la réussite de cette thèse, durant laquelle j'ai tellement appris et dont je ressors grandie et riche d'une expérience inoubliable, je ne saurais les remercier assez. A tous, encore MERCI.

---

## RESUME EN FRANÇAIS

---

### **Etude numérique et expérimentale des transferts de Composés Organiques Volatils du sol à l'air ambiant, en passant au travers du béton.**

Cette thèse fait partie du projet FLUXOBAT (ANR-PRECODD 2008), qui a pour objectif global de développer une méthodologie robuste et fiable d'estimation des transferts de Composés Organiques Volatils (COV) du milieu souterrain vers l'air intérieur et extérieur. Ce travail concerne l'étude à l'échelle du laboratoire des transferts d'un COV type, le trichloréthylène (TCE), au travers d'un sol modèle (sable) et surtout du béton, en conditions isothermes et pour des milieux secs. Les moyens utilisés sont la modélisation numérique et une série d'expériences en laboratoire.

Une étude préliminaire reproduisant des expériences existant dans la littérature dans le sable uniquement, a tout d'abord permis de mettre en place les outils expérimentaux et numériques nécessaires à la modélisation du problème, avant la réalisation de l'étude sur le matériau béton, bien plus complexe.

L'étude des transferts dans le béton a été divisée en plusieurs étapes. Dans un premier temps, les transferts dans la pâte de ciment, plus homogène, ont été caractérisés. En particulier, la valeur du coefficient de sorption du TCE dans ce matériau a été obtenue à l'aide du suivi expérimental de la réponse à un « pulse » de polluant. Puis, les paramètres caractéristiques (porosité, perméabilité, ouverture des fissures, coefficient de diffusion effectif) des échantillons tests de « béton complet » ont été mesurés. Un protocole de caractérisation complète des galettes de béton a été mis au point, associé à la création d'un dispositif permettant la mise en place d'expériences de transferts du TCE (composé dont l'étude est complexifiée par son caractère particulièrement agressif) et applicables à tout milieu poreux consolidé. La problématique de l'hétérogénéité du béton, due à la présence de granulats et de fissures, a été traitée afin de proposer des équations de transfert moyennées donnant une meilleure description des transferts.

Les conditions d'un cas de pollution « réel » ont été reproduites à l'échelle du laboratoire, sur un modèle réduit, dans une colonne de sable surmontée d'une galette de béton et d'une cavité en dépression représentant un bâtiment, pour étudier les transferts de TCE et valider la caractérisation développée dans l'étude.

Les expériences de transferts réalisées sont reproductibles, ont été interprétées numériquement (sous Comsol multiphysics®), et ont permis de confirmer la pertinence de la simulation des transferts à l'aide de la caractérisation développée dans cette étude.

Ce travail a permis de mettre, en particulier, en évidence l'importance de la caractérisation fine du béton, dont les propriétés et l'hétérogénéité sont des facteurs très influents sur les transferts, qui ne peuvent pas être décrits correctement avec des modèles analytiques simplifiés. Les résultats comportent l'estimation des paramètres caractérisant les transferts de COV dans le béton, et une compréhension fine des transferts du TCE dans ce matériau.



---

## SUMMARY

---

### **Numerical and experimental study of Volatile Organic Compounds transfer from soil to indoor air, passing through the concrete.**

This thesis is part of the project FLUXOBAT (ANR-PRECODD 2008), which has the overall objective to develop, a robust and reliable methodology for estimating the transfer of Volatile Organic Compounds (VOC) from the soil to the indoor and outdoor air. This work concerns the study, at laboratory scale, of a typical VOC, the Trichlorethylene (TCE), transfer through a model soil (sand) and through the concrete material, under isothermal and dry conditions. Methods used include numerical modeling and a series of laboratory experiments.

A preliminary study replicating experiences existing in the literature, with sand only, was first implemented to develop the tools necessary for experimental and numerical modeling of the problem, before the completion of the study with the concrete material, although more complex.

The study of transfers in concrete has been divided into several stages. Initially, the transfers in the cement paste, more homogeneous, have been characterized. In particular, the value of the sorption coefficient of TCE in this material was obtained using the experimental response to a "pulse" of pollutant. Then the characteristic parameters (porosity, permeability, crack opening, effective diffusion coefficient) of "complete concrete" test samples were measured. A protocol for complete characterization of concrete slabs has been developed, associated with the creation of a device for the implementation of TCE transfer experiences (compound whose study is complicated by its very aggressive character) and applicable to any consolidated porous medium. The problem of heterogeneity of concrete, due to the presence of aggregates and cracks, has been treated to propose averaged transfer equations, giving a better description of the transfers.

The conditions of a "real" pollution incident were reproduced in laboratory, modeled by a sand column topped by a concrete slab and a vacuum cavity representative of a building, in order to study the transfer of TCE and validate the characterization developed in the study.

The transfer experiments are reproducible, were numerically interpreted (with COMSOL Multiphysics®), and have confirmed the relevance of the transfer simulation using the characterization developed in this study.

This work has enabled, in particular, to highlight the importance of detailed characterization of the concrete, which properties and heterogeneity are exceedingly influential on transfers, and which cannot be described correctly with simplified analytical models. The results include the estimation of parameters characterizing the transfer of VOCs into the concrete, and a keen understanding of transfer of TCE in this material.



---

# SOMMAIRE

---

RESUME EN FRANÇAIS.....	7
SUMMARY.....	8
SOMMAIRE.....	9
TABLE DES ILLUSTRATIONS.....	14
NOMENCLATURE.....	21
<b>Introduction.....</b>	<b>25</b>

## Chapitre I : LA PROBLEMATIQUE DES POLLUTIONS ORGANIQUES

1 GENERALITES SUR LES POLLUTIONS ORGANIQUES.....	33
1.1 Contexte général des pollutions industrielles.....	33
1.2 Typologie des pollutions industrielles et Importance de la contamination par le Trichloréthylène.....	34
1.2.1 Constats de pollutions.....	34
1.2.2 Production et utilisation industrielle du TCE.....	36
2 COMPORTEMENT DU TCE DANS L'ENVIRONNEMENT.....	39
2.1 Propriétés du TCE.....	39
2.2 Le TCE : du sol à l'air ambiant.....	40
2.3 Système hiérarchique multi-échelle et nécessité du changement d'échelle.....	42
3 ETUDES DEJA MENEES, ET INSUFFISANCES DES MODELES EXISTANTS.....	45
3.1 Dispositifs expérimentaux existants et outils analytiques associés.....	45
3.1.1 Etude du TCE dans les sols.....	45
3.1.2 Etude du TCE dans le béton.....	46
3.2 Principaux résultats des études sur les transferts de TCE.....	47
3.2.1 Calculs et mesures des coefficients de diffusion du TCE dans un milieu poreux.....	47
3.2.2 Calcul et mesure des coefficients de sorption du TCE.....	52
3.2.3 Autres résultats importants.....	54
3.3 Principaux modèles analytiques d'évaluation des concentrations en COV dans l'air ambiant.....	55
CONCLUSION : BILAN BIBLIOGRAPHIQUE.....	59

## Chapitre II : ELEMENTS THEORIQUES SUR LES TRANSFERTS EN MILIEU POREUX

1 GENERALITES SUR LES TRANSFERTS EN MILIEUX POREUX.....	63
1.1 Définitions des termes employés.....	63
1.2 Lois de transfert et principales équations.....	65
1.2.1 La diffusion.....	65
1.2.2 L'advection et la dispersion.....	66
1.2.3 La sorption.....	67
1.3 Nombres adimensionnels.....	69
2 METHODE DU CHANGEMENT D'ECHELLE.....	71
2.1 Le volume élémentaire représentatif.....	71
2.2 La prise de moyenne volumique, base théorique.....	72
3 APPLICATION DU CHANGEMENT D'ECHELLE A UN MILIEU POREUX MODELE.....	75
3.1 Equations à l'échelle microscopique.....	75
3.1.1 Equations de conservation de base.....	75
3.1.2 Equations de transports dans le cas multiconstituants, à l'échelle du pore.....	76
3.2 Equations décrivant le transport à l'échelle de Darcy.....	80

3.2.1	Equation de quantité de mouvement.....	80
3.2.2	Equation de transfert en système multiconstituant et multiphasique.....	81
4	MILIEUX POREUX A FAIBLE PERMEABILITE.....	89
4.1	TYPES D'ÉCOULEMENT POSSIBLES .....	89
4.1.1	Les limites entre les types d'écoulement .....	89
4.1.2	Diffusion de Knudsen .....	90
4.1.3	Écoulement de Klinkenberg.....	91

### Chapitre III : TRANSFERTS DANS LE SOL : MILIEU SABLEUX

1	PROPRIETES DU SABLE: UN MILIEU POREUX BIEN CONNU .....	97
1.1	Granulométrie et composition du sable.....	97
1.2	Isothermes de sorption et principales caractéristiques .....	98
1.3	Equations gouvernant le transfert dans le sable .....	99
2	DISPOSITIF EXPERIMENTAL .....	101
2.1	Colonne de diffusion .....	101
2.2	Instrumentation.....	104
2.3	Prélèvement et analyse des concentrations en TCE .....	104
2.3.1	Prélèvement et manipulation pré-analyse .....	104
2.3.2	Chromatographe en phase gazeuse (GC/ECD).....	105
2.3.3	Mise au point, et description de la méthode chromatographique utilisée.....	106
2.4	Prédimensionnement des essais .....	108
3	RESULTATS EXPERIMENTAUX DU TRANSFERT DANS LE SABLE SEC.....	113
3.1	Mise en place des expériences : essais A & B .....	113
3.2	Résultats des essais.....	114
3.3	Validation des modèles numérique .....	117
3.3.1	Nécessité d'un modèle complet .....	117
3.3.2	Conditions du modèle .....	118
3.3.3	Résultats.....	120

### Chapitre IV : TRANSFERTS DANS LA PATE DE CIMENT

1	LA PATE DE CIMENT DANS LE BETON, INTERET DE SON ETUDE .....	125
1.1	Le béton, matériau du Génie Civil .....	125
1.1.1	Un matériau complexe .....	125
1.1.2	Propriétés du béton .....	127
1.2	Définition de la « pâte de ciment » .....	128
1.3	Composition et origine de la pâte de ciment de nos échantillons .....	129
1.4	Mesure de porosité par intrusion de mercure .....	130
1.4.1	Principe de la mesure .....	130
1.4.2	Résultats de la porosimétrie mercure.....	131
1.5	Mesure de l'isotherme de sorption de la vapeur d'eau par DVS .....	133
2	APPROCHE THEORIQUE : EQUATIONS GOUVERNANT LE TRANSFERT DANS LA PATE DE CIMENT... ..	135
2.1	Choix du type de transfert et d'écoulement pour le modèle .....	135
2.2	HOMOGENEISATION DES EQUATIONS DE TRANSFERT A L'ECHELLE DE LA PATE DE CIMENT ..	137
2.2.1	Système hiérarchique multi-échelle .....	137
2.2.2	Problème de fermeture et variables de fermeture associés .....	139
2.2.3	Résolution numérique du problème de fermeture.....	140
2.2.4	Validation du modèle macroscopique obtenu.....	142
2.2.5	Influence de la sorption et de la porosité sur le transfert .....	144
2.2.6	Discussion sur la valeur des coefficients obtenus.....	146
2.3	Tentatives d'observation de la géométrie microscopique de la pâte de ciment .....	147

2.3.1	Observation au micro-tomographe à rayons X .....	147
2.3.2	Observation au Microscope Electronique à Balayage .....	147
2.3.3	Conclusions quant à la géométrie de la pâte de ciment .....	149
3	CARACTERISATION DES TRANSFERTS DANS LA PATE DE CIMENT .....	151
3.1	Expériences en mini-colonne : déterminations des paramètres de transferts.....	151
3.1.1	Principe et intérêt de la méthode.....	151
3.1.2	Dispositif expérimental.....	152
3.2	Théorie relative aux mesures de sorption « par pulse » .....	153
3.3	Données expérimentales.....	158
3.4	Méthodes d'analyse des données .....	159
3.5	Résultats de l'analyse des résultats pour le gaz traceur .....	161
3.6	Déterminations des paramètres de sorption pour le TCE sur la pâte de ciment.....	162

## Chapitre V : CARACTERISATION DU BETON

1	GENERALITES SUR LES BETONS ET ORIGINE DE NOS ECHANTILLONS .....	169
1.1	Les granulats et leur interface avec la pâte cimentaire.....	169
1.2	La fissuration du béton .....	169
1.3	Origine de nos échantillons .....	170
2	CARACTERISATION DU BETON : MILIEU COMPLEXE ET HETEROGENE .....	175
2.1	Caractérisation visuelle du béton et de ses granulats .....	175
2.2	Mesure de la perméabilité par l'appareil Cembureau .....	177
2.3	Mesures de porosité et de la masse volumique .....	180
2.4	Mesures coefficients de diffusion et de tortuosité par études de diffusion avec des gaz neutres .....	181
2.4.1	Mesures avec l'appareil « two-bulb ».....	181
2.4.2	Diffusion à travers les galettes de béton .....	184
3	ETUDE DE LA RESISTANCE DU BETON AU TCE .....	189
3.1	Echantillons tests et mise en contact avec le TCE .....	189
3.1.1	Echantillons testés.....	189
3.1.2	Contact avec les vapeurs de TCE.....	191
3.2	Tests sur les éprouvettes de mortier .....	192
3.2.1	Pesée .....	192
3.2.2	Tests de résistance.....	194
3.2.3	Mesures de porosité .....	196
3.3	Tests sur les poudres .....	198
3.3.1	Analyse minéralogique par DRX.....	198
3.3.2	Granulométrie LASER.....	199
3.4	Conclusion quant à la détérioration du béton par le TCE .....	201

## Chapitre VI : MODELISATION DES TRANSFERTS DANS LE BETON ET SES FISSURES

1	OUTILS THEORIQUES POUR LA MODELISATION ET SIMULATION NUMERIQUE DES TRANSFERTS DANS LE BETON .....	205
1.1	Système hiérarchique multi-échelle .....	205
1.2	Homogénéisation des équations de transfert à l'échelle du béton .....	206
1.3	Configuration géométrique du Béton non-fissuré.....	206
1.3.1	Béton hétérogène avec granulats imperméables ou homogène équivalent ?.....	206
1.3.2	Modélisation 2D ou 3D ?.....	209
1.3.3	Conclusion : choix de la géométrie.....	211
2	Caractérisation de la fissuration du béton.....	213

2.1	Observation au vidéo-microscope .....	213
2.2	Observation au Microscope Electronique à Balayage .....	217
2.3	Observation du béton par tomographie-X .....	219
2.4	Observations au microscope numérique « 3D » .....	222
3	MODELISATION DES FISSURES DANS LE BETON .....	227
3.1	Représentation numérique des fissures .....	227
3.1.1	Représentation « réaliste » .....	227
3.1.2	Représentation modèle : Cavité de type « Hele Shaw » .....	228
3.1.3	Condition limite faible : « Weak Boundary » .....	228
3.2	Etude paramétrique sur l'impact des différents paramètres sur le transfert .....	229
3.2.1	Paramètres testés et méthode .....	229
3.2.2	Résultats .....	232
3.3	Bilan sur les choix et hypothèse concernant la modélisation des transferts dans le béton fissuré	236

## Chapitre VII : ETUDE EXPERIMENTALE DES TRANSFERTS A TRAVERS LE BETON ET APPLICATION AU SYSTEME SABLE+BETON

1	DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX .....	241
1.1	Mise en place de la galette de béton .....	241
1.1.1	Essais de collage dans une virole .....	241
1.1.2	Fixation du béton par « Prise en sandwich » .....	243
1.1.3	Dimension des galettes .....	244
1.2	Mise en place de la dépression dans la cavité aval .....	245
2	RESULTATS DES EXPERIENCES DE TRANSFERT DANS LE BETON .....	247
2.1	RESULTATS DES EXPERIENCES DE DIFFUSION SIMPLE ET INTERPRETATION .....	247
2.1.1	Résultats expérimentaux .....	247
2.1.2	Interprétation numériques .....	249
2.2	RESULTATS DES EXPERIENCES DE CONVECTION/DIFFUSION ET INTERPRETATION .....	251
2.2.1	Expérience de convection/diffusion, avec gradient de pression de -900 Pa .....	251
2.2.2	Expérience de convection/diffusion reproduisant les conditions d'un « cas réel » .....	255
3	VALIDATION - EXPERIENCES DE TRANSFERT DANS LE SYSTEME SABLE-BETON .....	261
3.1	DISPOSITIF EXPERIMENTAL : COLONNE DE DIFFUSION « COMPLETE » .....	261
3.2	RESULTATS DE DIFFUSION SIMPLE A TRAVERS LE DISPOSITIF « COMPLET » .....	262
3.2.1	Résultats expérimentaux .....	262
3.2.2	Interprétation des résultats .....	263
3.3	RESULTATS DE CONVECTION/DIFFUSION A TRAVERS LE DISPOSITIF « COMPLET » .....	265
3.3.1	Résultats expérimentaux .....	266
3.3.2	Interprétation des résultats .....	268

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....	275
1. CONCLUSIONS .....	275
1.1 Etudes préliminaires .....	275
1.2 Mesures des propriétés de transfert du TCE dans le béton .....	275
1.3 Expériences et modélisation des transferts de TCE dans le béton .....	276
1.4 Contribution à la modélisation des transferts de COV du sol à l'air ambiant .....	277
2. PERSPECTIVES .....	278
2.1 Complexification du modèle .....	278
2.2 Mesures expérimentales supplémentaires .....	280

BIBLIOGRAPHIE : .....	285
-----------------------	-----

## ANNEXES

A) METHODES EXPERIMENTALES ET MATERIELS.....	303
B) ETUDES THEORIQUES ET MODELISATION NUMERIQUE .....	322

---

# TABLE DES ILLUSTRATIONS

---

## Figures

Figure 1 : Représentation schématique d'une pollution par un COV plus dense que l'eau (DNAPL).....	25
Figure 2 : Schéma des interactions entre les différents partenaires du projet FLUXOBAT .....	27

### CHAPITRE I :

Fig.I. 1 : Principaux impacts constatés sur les sites BASOL, en termes d'occurrence. ....	34
Fig.I. 2 : Occurrence des principaux polluants constatés sur les sites de BASOL (seuls ou en mélange). ....	35
Fig.I. 3: Milieux contaminés par du TCE dans les principaux sites pollués américains, en 2005 (US EPA) .....	36
Fig.I. 4 : Production de TCE, en Mt/an, aux USA (Doherty, 2000). ....	37
Fig.I. 5: Coupe longitudinale d'un sol pollué par un DNAPL (modifié d'après Cotel, 2008) .....	41
Fig.I. 6: Mécanismes de transfert d'un polluant du sol à l'air intérieur d'un bâtiment (modifié d'après Little, 1992). ....	43
Fig.I. 7: Exemples de différents cas étudiés du système multi-échelle.....	44
Fig.I. 8: Perméabilité au gaz du béton en fonction du coefficient de diffusion (tiré de Hermann, 2000) .....	51

### CHAPITRE II :

Fig.II. 1 : Définition des porosités.....	64
Fig.II. 2 : Définition de la tortuosité.....	64
Fig.II. 3 : Mécanismes de sorption.....	67
Fig.II. 4: Concept de VER (Cotel, 2009). ....	72
Fig.II. 5 : Schéma d'un milieu poreux sec (sable par exemple), et de son VER (V) .....	78
Fig.II. 6 : Schéma d'un sable à saturation résiduelle, et de son VER (V) .....	79
Fig.II. 7 : Schéma de principe des régimes d'écoulement de gaz, en fonction du nombre de Knudsen, établi par Schaaf et Chambre (1961) (d'après Aubert et Colin, 2001).....	89

### CHAPITRE III :

Fig.III. 1: Courbes granulométriques du sable H2F, donnée par le fournisseur, et mesurée à l'IMFT, avec des tamis suivant la norme AFNOR NF X11-501.....	98
Fig.III. 2 : Isothermes de sorption du TCE (aqueux, i.e., dilué dans l'eau) sur le sable H2F, saturé, à 20°C.....	99
Fig.III. 3 : Schéma de fabrication, photographie, et schéma de la correspondance cas réel – colonne. ....	102
Fig.III. 4 : Détail d'un point de piquage.....	102
Fig.III. 5 : Hotte et système de maintien des colonnes. ....	103
Fig.III. 6 : Schéma de fonctionnement d'un chromatographe, et photographie du GC/ECD de l'IMFT. ....	105
Fig.III. 7: Conditions limites, initiales, et valeurs des paramètres utilisés dans la résolution sous Comsol pour le pré-dimensionnement des essais.....	110
Fig.III. 8: Simulation de l'évolution temporelle des concentrations en TCE dans la colonne (pour un modèle en diffusion simple, i.e., sans advection) .....	111
Fig.III. 9 : a) Evolution temporelle de la température - essais A & B, b) Evolution temporelle de la pression relative..	114
Fig.III. 10: Evolution temporelle des concentrations aux sept points de prélèvement - essai A et B .....	115
Fig.III. 11 : Résultats expérimentaux de la colonne A. (P1 = Bas de la colonne, P7 = haut).....	115
Fig.III. 12 : Résultats expérimentaux de la colonne B : Concentration relative en fonction de la hauteur de colonne, pour différents instants après l'injection du TCE (T0).....	116
Fig.III. 13 : Comparaison de la concentration obtenue dans la cavité aval d'une colonne de sable, en résolvant l'équation de diffusion seule ou l'équation de convection-diffusion couplée, i.e., en prenant en compte l'advection gravitaire, et avec une masse volumique de mélange de gaz constante ( $\rho=1,53$ , masse volumique à la saturation en TCE) ou variable (selon la relation de Thomson et al., 1997, cf. équation I.1).....	117
Fig.III. 14 : Comparaison des flux diffusif, advectif, et total, en régime permanent, le long de la colonne (z).....	118
Fig.III. 15: Géométrie et conditions limites de la simulation. ....	119
Fig.III. 16: Comparaison des résultats numériques et expérimentaux pour la colonne A.....	121

### CHAPITRE IV :

Fig.IV. 1 : Photographie et schéma d'un béton comportant des granulats hétérogènes, entourés de pâte de ciment.....	129
---	-----

Fig.IV. 2 : Obtention de nos échantillons de « pâte de ciment » à partir du béton : concassage, et tri pour obtenir des échantillons d'environ 4mm de côté tel que dans l'encadré. ....	130
Fig.IV. 3 : Porosimètre à mercure Pascal 240. ....	131
Fig.IV. 4 : Répartition du rayon moyen des pores dans la pâte de ciment. ....	132
Fig.IV. 5 : Isothermes de sorption de la vapeur d'eau sur différents composants du béton (AD= Adsorption, DES=Désorption). ....	134
Fig.IV. 6 : Nombre de Knudsen associé à la porosité de notre pâte de ciment. Selon la définition de Shaaf et Chambre, nous devrions prendre en compte l'effet Klinkenberg dans 25% du volume des pores et un régime de transition dans 75%. ....	136
Fig.IV. 7 : Les échelles hiérarchiques du béton : la phase $\gamma$ correspondant au mélange de ciment et grains, la phase $\alpha$ à l'air (microporosité à l'échelle du ciment et macroporosité à l'échelle du béton), la phase $\sigma$ est la pâte de ciment homogénéisée (résultat d'un premier changement d'échelle), et la phase $\kappa$ correspond aux granulats imperméables. ...	137
Fig.IV. 8 : Schématisation du changement d'échelle permettant d'obtenir une pâte de ciment homogène : à gauche, le VER de la pâte de ciment, $V_c$ . ....	138
Fig.IV. 9 : Milieu poreux modèle : système spatialement périodique, cellule unitaire carrée. ....	140
Fig.IV. 10 : Exemple de cellule unitaire représentée sous Comsol : a) : porosité de 0,4 ; b) : porosité de 0,09. ....	141
Fig.IV. 11 : Coefficients de diffusion effectifs calculés, en fonction de la porosité (sans sorption) : ....	142
Fig.IV. 12 : Schéma des modèles 2D-microscopique et 1D-macroscopique. ....	143
Fig.IV. 13 : Résultats des résolutions microscopiques (traits) et macroscopique (points). ....	144
Fig.IV. 14 : Impact de la sorption (a) et de la porosité de la matrice (b) sur la concentration en TCE à la sortie du milieu. Le graphique (b) est obtenu pour un coefficient de sorption d'équilibre moyen de 1,9 m. ....	145
Fig.IV. 15 : Géométrie de cellule unitaire plus complexe (tortuosité plus élevée) ....	146
Fig.IV. 16 : Images MEB de pâte de ciment, en mode BSE (a,b,c), et SE (d). Grossissement 1400 (a), zoom sur une partie à 3300x (b), zoom supérieur à 9000x (c et d). ....	148
Fig.IV. 17 : Images MEB de pâte de ciment, en mode BSE, au grossissement x1400. ....	149
Fig.IV. 18 : Schéma du dispositif « mini-colonne ». ....	152
Fig.IV. 19: Représentation schématique des deux domaines de pores dans la colonne. $V_T$ , $V_M$ , et $V_\mu$ sont les volumes totaux, macroscopiques et microscopiques, respectivement (L3); $\phi_M$ et $\phi_\mu$ sont les fraction volumiques des domaines macro et microscopique, respectivement (-); $\theta_M$ et $\theta_\mu$ sont la porosité totale des macro et micro-domaines, respectivement ; $\varepsilon_M$ et $\varepsilon_\mu$ sont les porosités macro et micro (-), ainsi $\varepsilon_M = 1$ , comme $\phi_M = \theta_M$ et $\theta_\mu = \phi_\mu \varepsilon_\mu$ ; $c_M$ et $c_\mu$ sont les concentrations locales dans les macro et micro-régions (M L-3) ; $s_M$ et $s_\mu$ sont les concentrations sorbées sur la pâte de ciment (M L-3) dans les macro et micropores. ....	154
Fig.IV. 20: Exemple de courbes de percées obtenues par le modèle pour différents cas, avec un pulse de 5PV : A) Traceur non-réactif, B) Equilibre de sorption, C) Equilibre de sorption avec un nombre de Péclet élevé, D) Non-équilibre de sorption. ....	157
Fig.IV. 21 : Courbes de percée du SF6, a) pour une injection de 3,5 PV ; b) pour une injection de 4.5 PV. ....	158
Fig.IV. 22 : Résultats du fitting entre courbe expérimentale et calcul par CXTFIT, pour la colonne 3 et le SF6. ....	161
Fig.IV. 23 : Comparaison des courbes de percée pour les expériences avec le SF6 et le TCE. ....	162
Fig.IV. 24 : Représentation graphique des meilleurs fittings obtenus pour les expériences de SF6 1, TCE 2 et 4. ....	163

## CHAPITRE V :

Fig.V. 1 : Dalle de béton fissurée sur laquelle sont tracés les échantillons à carotter. ....	171
Fig.V.2 : Sélection des galettes. « f » est l'ouverture des fissures, à vue d'œil, en mm. ....	171
Fig.V.3 : Provenance des échantillons de béton utilisés. ....	172
Fig.V.4 : Galette de béton brute et colorée à la rhodamine. ....	175
Fig.V.5 : Etapes du traitement d'image : de l'image brute à l'image binaire permettant de calculer les propriétés géométriques des granulats. ....	176
Fig.V.6 : Définition du grand et petit axe d'un objet de forme irrégulière. ....	177
Fig.V.7: Perméamètre normalisé Cembureau de l'INSA (LMDC). ....	178
Fig.V.8 : Exemple de résultats de mesures de perméabilité apparente réalisées avec le Cembureau du LMDC ; et détermination de la perméabilité intrinsèque, pour 2 échantillons (11A et 3B). ....	179
Fig.V.9 : Schéma et photographie du perméamètre réalisé à l'IMFT. ....	179
Fig.V.10 : Principe du système « two-bulb ». ....	182
Fig.V.11 : Dispositif « Two-bulb », et exemples de résultats obtenus pour différents milieux. ....	183
Fig.V.12 : Dispositif de mesure de tortuosité par diffusion de gaz neutres. ....	184
Fig.V.13 : Exemple de résultat : concentration d'azote dans l'ampoule du haut, mesurée par le catharomètre, et calculée à partir de la formule V.3. ....	185
Fig.V.14 : Pressions dans les cavités supérieure (jaune) et inférieure (rouge), pour a) : expérience de diffusion d'He-N2 ; b) : expérience de diffusion d'N2-Ar. ....	186



Fig.V.14 : a) Eprouvettes en contact avec des vapeurs de TCE dans un dessiccateur. b) Poudres de (de gauche à droite) sable normalisé, agrégat calcaire et agrégat siliceux ; dans des flacons pour contact avec TCE liquide. c) Tranche d'éprouvette test : mortier normalisé et homogène. ....	190
Fig.V.15 : a) test de résistance à la flexion, et éprouvette cassée résultant du test ; b) test de résistance à la compression, et éprouvette cassée résultant du test. ....	195
Fig.V.16 : Résultats des tests de résistance (moyenne pour chaque ensemble d'éprouvette). Les barres d'erreur représentent l'écart-type entre les spécimens d'un même ensemble (même durée de contact avec le TCE), en %. ....	196
Fig.V.17 : Diffractogrammes, d'échantillons témoin, en noir et d'échantillons restés 245 jours en contact avec le TCE, en rouge : a) sable normalisé ; b) agrégat siliceux ; c) agrégat calcaire. ....	199
Fig.V.18 : Résultats des mesures de granulométrie pour les poudres de sable normalisé et d'agrégat siliceux. (valeurs cumulées en fonction du diamètre des particules, pour un témoin, en rouge, l'échantillon resté 80 jours en contact avec le TCE, en bleu, et l'échantillon resté 245 jours en contact avec le TCE, en vert) ....	200
Fig.V.19 : Résultats des mesures de granulométrie pour les poudres d'agrégat calcaires. (valeurs cumulées en fonction du diamètre des particules, pour un témoin, en rouge, et l'échantillon resté 245 jours en contact avec le TCE, en vert) ....	201

## CHAPITRE VI :

Fig.VI.1 : Les échelles hiérarchiques du béton : la phase $\kappa$ correspondant au mélange de ciment et grains, la phase $\gamma$ à l'air (microporosité à l'échelle du ciment et macroporosité à l'échelle du béton), la phase $\sigma$ est la pâte de ciment homogénéisée (résultat d'un premier changement d'échelle), et la phase $\beta$ correspond aux granulats imperméables. ...	205
Fig.VI.2 : Géométrie numérique du problème résolu sous Comsol : galette de béton hétérogène surmontée d'une cavité d'air. ....	207
Fig.VI.3 : Exemple d'essai de géométrie de béton hétérogène en 3D ....	210
Fig.VI. 4 : Observations au vidéo-microscope, pour différents grossissements (x25 et x175) ....	214
Fig.VI. 5 : Observation au vidéo-microscope (grossissement x175) de deux fissures d'ouverture très différentes, et aperçu de la 'technique des segments' pour la mesure de ces ouvertures. ....	214
Fig.VI. 6 : Relation entre l'ouverture moyenne de la fissure principale et la perméabilité mesurée de la galette. ....	216
Fig.VI. 7 : Découpe d'une galette pour observation au M.E.B. ....	217
Fig.VI. 8 : Préparation de l'échantillon pour observation au MEB. ....	217
Fig.VI. 9 : Faciès de rupture d'un béton obtenu numériquement par un modèle de « Zone Cohésive Frottante » (Péroles et al., 2011). ....	218
Fig.VI. 10 : Images brutes obtenues au M.E.B, grossissement x100. ....	218
Fig.VI. 11 : Images brutes : observation de microfissure. ....	219
Fig.VI. 12 : Echantillon observé et radiographies de la partie de l'échantillon réellement observée (partie centrale). ....	221
Fig.VI. 13 : Reconstitution de l'échantillon de béton en 3D. ....	222
Fig.VI. 14 : Images 2D (a, d), et 3D (b,c,e,f,g et h), de fissures, obtenus par microscope numérique. ....	223
Fig.VI. 15 : Image 2D et 3D d'un pore, et profil topographique. ....	224
Fig.VI. 16 : Images de pores en 3D. (Les Deux images colorées représentent le même pore, différent du pore dont le profil topographique est présenté). ....	225
Fig.VI.17 : Exemple de résolution des équations de convection diffusion et Brinkman dans une fissure « réaliste » : CL : en bas : concentration en TCE=1, $P=0$ , en haut : flux convectif, et $P=-10\text{Pa}$ . ....	227
Fig.VI. 18 : Cavité de Hele Shaw ....	228
Fig.VI.19 : Principe de la condition limite faible ....	229
Fig.VI. 20 : Géométrie et conditions limites du problème résolu pour l'étude paramétrique. ....	231
Fig.VI.21 : Comparaison des états stationnaires pour différents cas de transfert possibles en fonction des nombres de Péclet dans la matrice non-fissurée et dans la fissure. Le dégradé de couleur correspond à la fraction massique en TCE (rouge=1, bleu foncé=0), et les flèches sont les vitesses de flux). ....	232
Fig.VI. 22 : Fraction massique en TCE à l'état stationnaire pour $P_{ef}=8,4$ et $P_{em}=6,6$ . La différence entre la figure a et b est simplement l'échelle de concentration qui est plus fine pour la figure b (de 0 à 0,012 en fraction massique). ....	233
Fig.VI. 23 : Impact du coefficient de diffusion dans la fissure ( $D_f$ ) sur le transfert ....	233
Fig.VI. 24 : Impact de l'inclinaison ( $d$ ) et de l'ouverture de fissure ( $h_f$ ) sur le transfert, pour un coefficient de diffusion dans la fissure de $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . ....	234
Fig.VI. 25 : Impact du gradient de pression ( $DP$ ) sur le transfert, pour différentes ouvertures de fissure ( $h_f$ ), pour des fissures verticales et $D_f=5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . ....	235
Fig.VI. 26 : Impact de la proportion de fissure sur le transfert. ....	235

## CHAPITRE VII :

Fig.VII. 1 : Collage d'une galette dans la virole de verre et résultat (sur le test d'étanchéité, en collant une galette en aluminium). ....	242
Fig.VII. 2 : Deux systèmes testés : a) gaine thermo-retractable, b) système de serrage avec joint plat. ....	243

Fig.VII. 3 : Dispositif final de mise en place du béton : a) galette « préparée », b) collage par du silicone, c) enrobage de téflon, d) système de serrage.....	244
Fig.VII. 4 : Schéma du dispositif de mise en dépression, et photographies de différents éléments (capteur de pression, débitmètre, système PID avec lecture des valeurs mesurées et consigne, et charbon actif).....	246
Fig.VII. 5: Evolution des concentrations en TCE en fonction du temps, dans la cavité amont (C0) et aval pour les 2 expériences de diffusion 14B et 9B. ....	248
Fig.VII. 6 : Géométrie, conditions limites, et équations résolues pour le modèle reproduisant l'expérience de diffusion à travers la galette 9B.....	249
Fig.VII. 7 : Comparaison des résultats obtenus expérimentalement (EXP) et numériquement pour l'expérience de transfert, sans gradient de pression, à travers la galette 9B (C0= concentration mesurée dans la cavité amont). ....	250
Fig.VII. 8 : Gradient de pression entre les deux cavités et débit imposé pour maintenir ce gradient de pression pour les 100 premières heures de l'expériences, et zoom sur 4h (mesuré en sortie toutes les 20 secondes).....	252
Fig.VII. 9 : Résultats expérimentaux de l'expérience de « convection-diffusion », à -900Pa, à travers la galette 5B. ....	253
Fig.VII. 10 : Géométrie et conditions limites du modèle reproduisant l'expérience de convection-diffusion à travers la galette 5B, pour un gradient de pression de -900 Pa et un pulse de concentration.....	254
Fig.VII. 11 : Comparaison des résultats obtenus expérimentalement (EXP) et numériquement pour l'expérience de transfert, avec un gradient de pression, de -900Pa, à travers la galette 5B (C0= concentration mesurée dans la cavité amont).....	254
Fig.VII. 12 : Gradient de pression entre les deux cavités, débit entrant dans la cavité aval, imposé, et débit sortant de la cavité aval, mesuré, pour les 26 premières heures de l'expérience.....	256
Fig.VII. 13 : Résultats expérimentaux de l'expérience de « convection-diffusion », à -10Pa, à travers la galette 5B. ....	256
Fig.VII. 14 : Comparaison des résultats des expériences de transfert à travers la galette 5B, à -10 Pa et à -900 Pa. ....	257
Fig.VII. 15 : Géométrie et conditions limites du modèle reproduisant l'expérience de convection-diffusion à travers la galette 5B, pour un gradient de pression de -10 Pa, et une ventilation de la cavité amont.....	258
Fig.VII. 16 : Comparaison des résultats obtenus expérimentalement (exp) et numériquement pour l'expérience de transfert, avec un gradient de pression, de -10Pa, à travers la galette 5B, pour différents jeux de paramètres. ....	258
Fig.VII. 17: Photographie et schéma du dispositif « colonne complète » : colonne de 50 cm de sable surmontée d'une galette de béton. Les 4 points de prélèvements sont indiqués de P1 à P4. ....	262
Fig.VII. 18 : Résultats expérimentaux des deux expériences de transfert, sans gradient de pression, à travers les colonnes de sable surmontées des galettes 17B (points A) et 11A (points B). ....	263
Fig.VII. 19 : Géométrie et conditions limites du modèle reproduisant l'expérience de diffusion en colonne de sable + béton. ....	264
Fig.VII. 20 : Comparaison des résultats obtenus expérimentalement (points) et numériquement (lignes) pour l'expérience de transfert, à travers la colonne de sable A surmontée de la galette 17B.....	265
Fig.VII. 21 : Gradient de pression entre les cavités aval et amont, et débit sortant mesuré, pour les 144 premières heures de l'expérience.....	266
Fig.VII.22 : Résultats expérimentaux de l'expérience de « convection-diffusion », à -20Pa, à travers la galette colonne de sable surmontée de la galette 17B. ....	267
Fig.VII. 23 : Comparaison des résultats des expériences de transfert réalisées sur la colonne de sable surmontée de la galette 17B, sans gradient de pression (points A) et avec un gradient de -20 Pa (points P).....	267
Fig.VII. 24 : Géométrie et conditions limites du modèle reproduisant l'expérience de convection-diffusion en colonne de sable + béton. ....	268
Fig.VII. 25 : Comparaison des résultats obtenus expérimentalement (Points P1 à 4) et numériquement pour l'expérience de transfert de TCE, avec un gradient de pression de -20Pa, à travers la colonne de sable A surmontée de la galette 17B. ....	269

#### ANNEXES :

Fig.A. 1: Caractéristiques et plans des colonnes.....	305
Fig.A. 2 : Dimensions du dispositif de transfert à travers le béton. ....	306
Fig.A. 3 : Thermohygromètre sélectionné .....	307
Fig.A. 4 : Système tensiométrique choisi pour la mesure de teneur en eau.....	309
Fig.A. 5: Profil de saturation en eau - 1ère série de test.....	311
Fig.A. 6 : Profil de saturation en eau - 2ème série de test, et remplissage de la colonne de sable humide .....	313
Fig.A. 7 : Schéma de fonctionnement d'un chromatographe, et photographie du GC/ECD de l'IMFT.....	314
Fig.A. 8: Principe de fonctionnement d'un détecteur ECD .....	315
Fig.A. 9: coupe verticale du Catharomètre .....	319
Fig.A. 10: Catharomètre utilisé dans notre expérience : ARELCO-CATARC MP-R.....	320
Fig.A. 11 : Schéma du béton comme un milieu poreux fracturé, aux échelles macroscopiques et microscopiques .....	333
Fig.A. 12 : Schéma du problème.....	336

## Tableaux

Tableau I. 1 : Résumé des propriétés du TCE .....	39
Tableau I. 2 : Modèles de calcul de Deff, et conditions de leur établissement. ....	47
Tableau I. 3 : coefficients de diffusion effectifs mesurés. NB. : Ces travaux s'intéressent à la diffusion du TCE au travers de colonnes représentatives de sols, sableux en général. ....	49
Tableau I. 4 : Résumé des avantages et inconvénients de trois méthodes de mesure de coefficient de diffusion (traduit de Haghighat et al., 2002) .....	50
Tableau I. 6 : Coefficients de diffusion de différents gaz à travers différents types de béton. ....	52
Tableau I. 7 : Récapitulatif de la comparaison entre les modèles de Johnson et Ettinger (J&E) et VOLASOIL. ....	56
Tableau II. 1 : Exemples de valeurs du coefficient de Klinkenberg (modifié d'après Chastanet et al., 2004) .....	91
Tableau III. 1 : Composition chimique du sable H2F (Jellali, 2000) .....	98
Tableau III. 2 : Caractéristiques du sable H2F (à 20°C) retenues pour notre étude .....	99
Tableau III. 3 : Caractéristiques du GC/ECD utilisé .....	105
Tableau III. 4: Résumé des avantages et inconvénients des solvants méthanol et hexane, pour l'analyse du TCE en chromatographie.....	107
Tableau III. 5 : Paramètres de la méthode d'analyse du TCE en GC/ECD .....	108
Tableau III. 6 : Coordonnées des points de prélèvement dans la colonne de sable. ....	110
Tableau III. 7: Planning d'échantillonnage .....	113
Tableau III. 8 : Paramètres de base, conditions aux limites et état initial de la simulation des essais .....	120
Tableau IV. 1 : Composition du béton utilisé .....	127
Tableau IV. 2: Résultats des mesures de porosité par intrusion de Mercure .....	132
Tableau IV. 3 : Paramètres fixes et paramètres testés (variables) pour l'étude de l'influence du coefficient de sorption et de la porosité sur le transfert. ....	144
Tableau IV. 4 : Caractéristiques des colonnes et des expériences avec gaz traceur .....	158
Tableau IV. 5 : Valeurs de moments calculés pour les expériences avec gaz traceur des expériences 3 et 1. ....	160
Tableau IV. 6 : Résultats de l'estimation des paramètres par la méthode des moments (MOM) et la méthode des moindres carrés (CXTFIT) pour les expériences d'injection de SF6 (les valeurs en italique pour $\beta$ et $f$ étaient $>1$ , mais ont été réduites à 1 pour des raisons de cohérence) .....	161
Tableau IV. 7. Caractéristiques des expériences conduites avec le TCE (suite du Tableau III. 4) .....	162
Tableau IV. 8 : Valeurs de moments calculés pour les expériences avec TCE des colonnes 4 et 2.....	163
Tableau IV. 9 : Résultats de l'estimation des paramètres par la méthode des moments (MOM) et la méthode des moindres carrés (CXTFIT) pour les expériences d'injection de TCE.....	164
Tableau V. 1: Composition du béton utilisé.....	173
Tableau V.2 : Informations géométriques sur les granulats.....	177
Tableau V.3 : Résultats des mesures de perméabilité intrinsèques réalisées à l'IMFT.....	180
Tableau V.4 : Résultat des mesures de tortuosité et calcul de coefficient de diffusion effectif du TCE dans le béton (pour la galete 14A, pour une porosité de 16,5%) .....	185
Tableau V.5 : Conductivité thermique et diamètre des molécules testées (valeurs ISO 15099) .....	187
Tableau V.6 : Composition du mortier normalisé et du ciment utilisé pour ce mortier. ....	190
Tableau V.7 : Dénomination des échantillons et tests réalisés (comp= test de compression seulement, -w =témoins, D = jour, W=semaine, M = mois, Y=année, L = poudre d'agrégat calcaire, Si = Siliceux, S= sable normalisé).....	191
Tableau V.8 : Masse des éprouvettes de mortier au cours de l'expérience (*les moyennes et écart-type ont été calculés sans considérer les échantillons de l'ensemble DI) .....	193
Tableau V.9 : Résultats des tests de résistance (le "x" signifie que les tests de flexion n'ont pas été effectués sur ces échantillons) .....	195
Tableau V.10 : Résultats des mesures de porosité à l'eau.....	197
Tableau V.11 : Résultats des mesures de porosité au Mercure pour 3 échantillons ayant été en contact avec le TCE (pour 3, 6 et 12 mois), et pour deux témoins (éprouvettes sans contact avec le TCE, et porosité mesurée à T0 et à au bout d'un an).....	198
Tableau VI.1 : Géométries, conditions limites (CL), paramètres, temps de résolution (TR) et résultats obtenus pour la modélisation des transferts en béton « hétérogène » ou non. ....	208
Tableau VI. 2 : Variation des paramètres pour l'étude paramétrique .....	230

<i>Tableau VII. 1 : Valeurs des paramètres fixés pour la résolution du modèle de diffusion dans la galette 9B. ....</i>	<i>249</i>
<i>Tableau VII. 2 : Paramètres spécifiques utilisés pour obtenir le meilleur fitting entre les résultats expérimentaux et numériques des expériences de « diffusion » à travers les colonnes de sable+béton.....</i>	<i>264</i>
<i>Tableau VII. 3 : Récapitulatif des résultats des essais expérimentaux menés sur les galettes de béton. (en bleu, la valeur minimale, en orange, la maximale).....</i>	<i>271</i>



---

## NOMENCLATURE

---

### Abréviations utilisées

COV	Composé Organique Volatile
DNAPL	Liquide dense en phase non aqueuse = composé organique plus dense que l'eau
J&E	Modèle de Johnson & Ettinger
MEB	Microscope Electronique à Balayages
NAPL	Liquide en phase non aqueuse
TCE	Trichloréthylène
TCE <sub>p</sub>	TCE pure (sous forme liquide)
VER	Volume élémentaire de référence
ZS	Zone saturée
ZNS	Zone Non Saturée

### Cigles des organismes, laboratoires cités

CSTB	Centre Scientifique et Technique du Bâtiment
INERIS	Institut National de l'EnviRonnement industriel et des rISques
IMFT	Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse
GEMP	Groupe d'Etude sur les Milieux Poreux (IMFT)
GET	Géosciences Environnement Toulouse
LCA	Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (ENSIACET, Toulouse)
LHyGeS	Laboratoire d'HYdrologie et de GÉochimie de Strasbourg
LMDC	Laboratoire des Matériaux et Durabilité des Constructions, l'INSA de Toulouse
SWES	Soil Water and Environmental Sciences, laboratoire de l'Université d'Arizona

### Notations et unités utilisées (sauf indication contraire)

$\alpha_L$	Dispersivité longitudinale	m
$C_{\text{amont}}$	Concentration en TCE dans la cavité amont	$\text{g.m}^{-3}$
$C_{\text{aval}}$	Concentration en TCE dans la cavité aval	$\text{g.m}^{-3}$
$C_{\text{sat}}$	Concentration en TCE dans l'air saturé (environ $419\text{g.m}^{-3}$ )	$\text{g.m}^{-3}$
$c_{\alpha\beta i}$	Concentration de constituant $i$ adsorbé entre les phase $\alpha$ et $\beta$	$\text{g.m}^{-3}$
$D^0$	Coefficient de diffusion du TCE en milieu libre	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$D_{\text{eff}}$	Coefficient de diffusion effectif	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$D_{\text{H}_2\text{O}}$	Coefficient de diffusion dans l'eau	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$\mathcal{D}_{ij}$	Coefficient de diffusion binaire pour les constituants $i$ et $j$ , aussi appelé coefficient de Maxwell-Stefan	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$D_{ij}$	Coefficients de diffusion massique de la loi de Fick généralisée	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$\varepsilon_T$	Porosité totale	%
$\varepsilon_\alpha$	Fraction du volume contenant la phase $\alpha$	-
$F_i$	Force extérieur massique exercée sur chaque constituant $i$	
$g$	Accélération de la pesanteur	$\text{m.s}^{-2}$
$H$	Constante de Henry à la température du système	-
$\eta$	Viscosité cinématique	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$

$\mathbf{j}_i$	Flux diffusif massique associé au constituant $i$	$\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$
$\mathbf{K}$	Perméabilité	$\text{m}^2$
$K_s$	Perméabilité intrinsèque du sable	$\text{m}^2$
$k_b$	Perméabilité du béton	$\text{m}^2$
$Kd_{xi}$	Coefficient de partage du composé $i$	$\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$
$Kd'_{xi}$	Constante d'affinité de Langmuir	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$
$K_{eq\ i\gamma}$	Coefficient de sorption sur la phase $\gamma$	
$Kn$	Nombre de Knudsen	-
$\ell, L$	Longueur caractéristique	$\text{m}$
$\lambda$	Libre parcours moyen des particules	$\text{m}$
$M_i$	Masse molaire du constituant $i$	$\text{g.mol}^{-1}$
$\mu_i$	Potentiel chimique de l'espèce $i$	
$\mu$	Viscosité dynamique	$\text{Pa.s}$
$\mathbf{n}_{\alpha\gamma}$	Vecteur unitaire de la phase $\alpha$ à $\gamma$	
$\mathbf{n}$	Vecteur normal extérieur	
$P$	Pression absolue	$\text{Pa}$
$Pe$	Nombre de Péclet	-
$\rho$	Masse volumique locale	
$\rho_{i\alpha}$	Masse volumique du constituant $i$ dans la phase $\alpha$	
$\rho_\alpha$	Masse volumique total du mélange en phase $\alpha$	$\text{kg.m}^{-3}$
$\mathbf{Re}$	Nombre de Reynolds	-
$S$	Surface spécifique	$\text{m}^2$
$S_{rw}$	Saturation résiduelle en eau	%
$\boldsymbol{\sigma}$	Tenseur des contraintes	
$\tau$	Tortuosité	-
$\theta_w$	Porosité du milieu à l'eau	-
$\theta_a$	Porosité du milieu à l'air	-
$\theta_m$	Teneur en eau en	$\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$
$\mathcal{V}$	Volume sur lequel les équations sont moyennées	$\text{m}^3$
$V_\alpha$	Volume occupé par la phase $\alpha$	$\text{m}^3$
$\mathbf{V}_\alpha$	Vitesse d'écoulement à l'échelle macroscopique dans la phase $\alpha$	$\text{m.s}^{-1}$
$\mathbf{v}_\alpha$	Vitesse locale échelle microscopique	$\text{m.s}^{-1}$
$\langle \psi_\alpha \rangle$	Moyenne superficielle de la quantité $\psi_\alpha$	
$\langle \psi_\alpha \rangle^\alpha$	Moyenne intrinsèque de la quantité $\psi_\alpha$	
$\tilde{\psi}_\alpha$	Déviations spatiales	
$x_i$	Fraction molaire du constituant $i$	
$\omega_{i\alpha}$	Fraction massique du constituant $i$ dans la phase $\alpha$	-
$\omega_{adi}^{sat}$	Fraction massique maximale adsorbée	-



# INTRODUCTION



## Introduction

Durant les deux dernières décennies, la contamination des sols et des eaux souterraines par les **composés organiques volatils** (COV) a reçu beaucoup d'attention car ces polluants représentent un fort potentiel de **risque** pour la santé humaine, particulièrement dans le domaine de la qualité de l'air (Kliest et al. 1989, Little et al. 1992 ; Ririe et al. 2002). Ces polluants ont tendance à s'infiltrer dans le sol, sous forme liquide, puis migrent dans les nappes phréatiques, avant de se volatiliser et de remonter à la surface, sous forme gazeuse, par diffusion et/ou convection au travers le sol et les fondations des bâtiments (généralement du béton), comme sur la Figure 1.

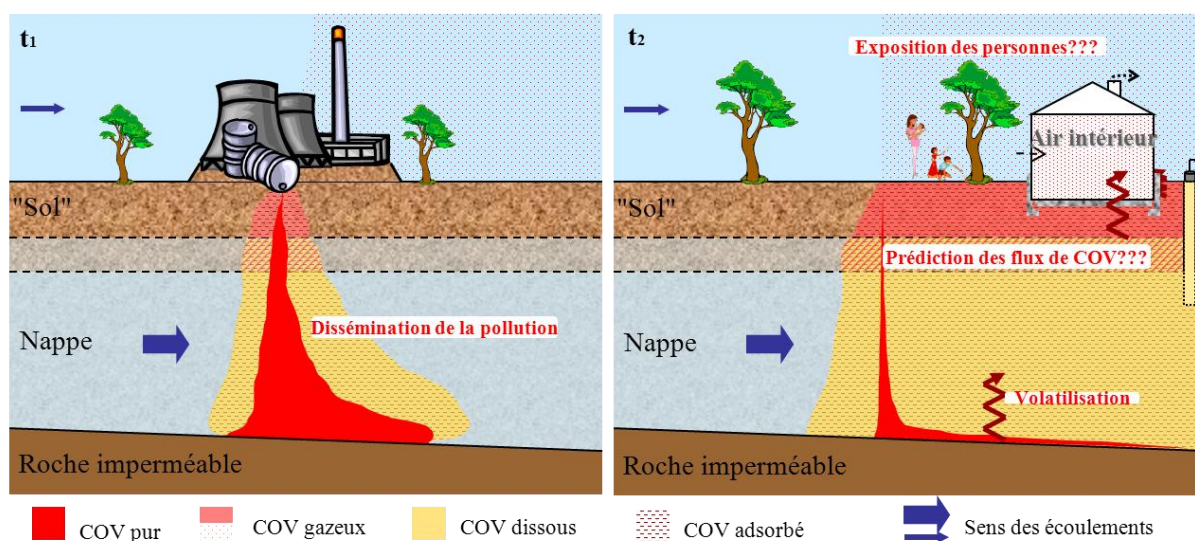


Figure 1 : Représentation schématique d'une pollution par un composé organique volatil plus dense que l'eau (DNAPL).

Les Hommes passent de 64 à 94 % de leur temps à l'intérieur de bâtiments (Fugler et Adomait, 1997), d'où l'importance de la qualité de l'air intérieur. Les évaluations des risques pour la santé liées à l'existence de pollutions dans le milieu souterrain sont réalisées, en France et en Europe, de plus en plus fréquemment. Actuellement, en France, les évaluations de ces risques sont réalisées en référence à des guides méthodologiques qui ont été modifiés en 2007 par le Ministère en charge de l'Environnement. Les investigations et mesures réalisées dans le cadre de ces études s'appuient également sur des référentiels normatifs (X31-620, NF en ISO 10381-7 pour l'air du sol, X43-404 pour l'air intérieur, FDX31-611, NF en ISO 10381 parties 1 à 3 pour les sols...).

Ces évaluations reposent, soit sur des **mesures** de concentrations dans l'air, soit sur des **estimations prédictives** des concentrations dans l'air. Dans ces deux cas, des **incertitudes** fortes peuvent conduire à la mise en œuvre de solutions extrêmes en termes de travaux de dépollution ou inversement à des mesures inadaptées aux risques sanitaires effectifs. Les sources d'incertitudes résultent de nombreuses méconnaissances sur :

- les hétérogénéités des milieux poreux traversés ou du polluant, de l'extension de la zone source (phase organique), les transferts entre les phases gazeuses, dissoutes, adsorbées et organiques (Jellali et al., 2001 ; Jellali et al., 2003 ; Bohy et al., 2006), etc. ;
- les flux de polluant vers l'air ambiant ou atmosphérique: hétérogénéités de la fissuration des dallages, réactions entre les vapeurs de COV et le dallage, mécanismes de transfert spécifiques, etc. (Hulot et al. 2005) ;
- l'impact de la perméabilité des dallages sur le transfert de polluants gazeux venant du sol sous-jacent, des régimes de ventilation du bâtiment, sa constitution et les hétérogénéités thermiques ;
- les conséquences liées à la présence de gradients thermiques dans les différents milieux.

A ces incertitudes, s'ajoutent la difficulté de la prise en compte des différentes échelles spatiales et temporelles intervenant dans les mécanismes en jeu dans les « compartiments » (à savoir : zone non saturée, dalle de béton et air), ainsi que dans la variabilité temporelle des transferts à l'échelle interannuelle (température, pression atmosphérique) et pluriannuelle (évolution dans le temps de la pollution).

A partir de ces observations est née la nécessité du **projet FLUXOBAT (ANR-PRECODD 2008)**, qui a pour objectif de développer, par l'amélioration des outils existants, une méthodologie robuste d'estimation des transferts de COV du milieu souterrain vers l'air intérieur et extérieur. Pour ce faire, différents partenaires (l'**IMFT**, Institut de Mécanique des fluides de Toulouse, et notamment le Groupe d'Etude sur les Milieux Poreux ; le **LHYGES**, Laboratoire d'HYdrologie et de GÉochimie de Strasbourg ; le **CSTB**, Centre scientifique et technique du bâtiment ; l'**INERIS**, Institut national de l'environnement industriel et des risques ; **TERA Environnement**, laboratoire d'analyses ; le **BURGEAP**, bureau d'études spécialisé en environnement ; et la **Communauté Urbaine du Grand Lyon**) participent à ce programme et mettent en œuvre des moyens numériques et expérimentaux à 3 échelles de mesure (laboratoire, sites pilotes et un site réel) afin d'étudier, de façon plus ou moins découplée, les mécanismes de transfert entre la zone source et l'air atmosphérique ou intérieur d'un bâtiment (cf. Figure 2).

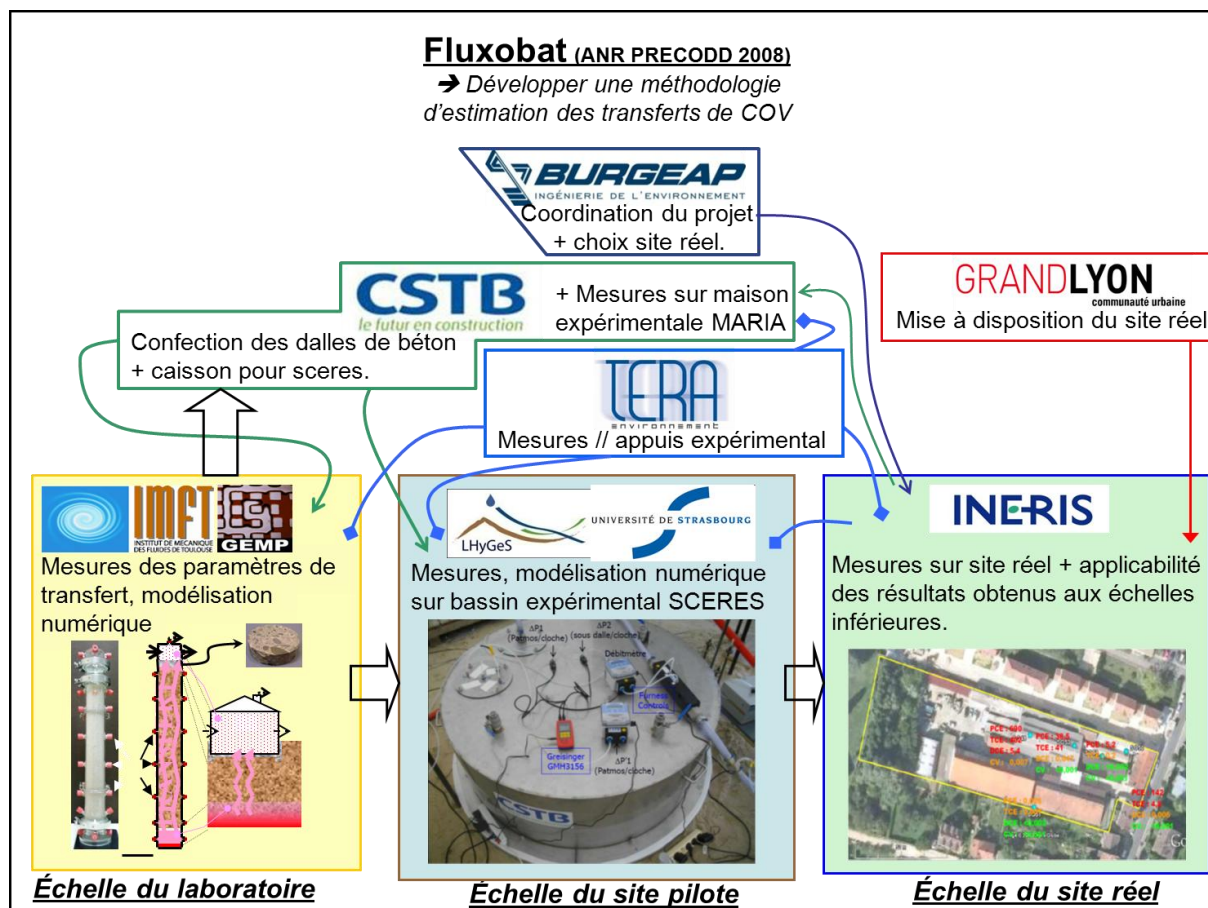


Figure 2 : Schéma des interactions entre les différents partenaires du projet FLUXOBAT

Le travail de cette thèse, financée par l'Agence Nationale de Recherche (ANR), et réalisé à l'IMFT dans le groupe GEMP, fait partie intégrante de ce projet, et contribue à l'étude, à l'échelle du laboratoire, des transferts au travers d'un sol modèle (sable) et du béton. Ce travail vise à apporter des éléments de réponse aux questions suivantes :

- Quels mécanismes de transport gazeux devons-nous prendre en compte, et quelles équations sont valables pour décrire le transfert de TCE dans le sol, et dans le béton ?
- Quels sont les paramètres dont les valeurs doivent être impérativement mesurées ?
- Comment réaliser un dispositif expérimental permettant de caractériser complètement les transferts à travers ces milieux et permettant par ailleurs de rendre compte des aspects importants présents dans une situation réelle (dépression du bâtiment, spécificités du polluant, de la dalle de béton, etc...),
- Quel est l'impact d'une dépression dans le bâtiment sur les flux de polluant ?
- Dans quelle mesure la description des transferts de polluant à travers ces milieux poreux nécessite une meilleure compréhension des phénomènes ayant lieu aux plus petites échelles ?
- Quels modèles simples est-il possible d'utiliser, et dans quels cas, pour avoir une bonne description des transferts de polluant et une estimation correcte des niveaux de pollution dans les bâtiments, avec quelle amélioration par rapport aux modèles analytiques actuels ?

Pour répondre à ces questions, une connaissance fine des mécanismes de transport et des échanges entre phases, ainsi que des méthodes de changement d'échelle sont nécessaires, à partir des données bibliographiques existantes. Les moyens utilisés dans cette étude sont la **modélisation numérique**, et une série d'**expériences** en laboratoire, réalisées avec une grande précision. Modéliser à **l'échelle du laboratoire** les différents mécanismes en les simplifiant et en contrôlant rigoureusement les conditions aux limites (pression, température, teneur en eau, etc.) et les conditions initiales (terme source, concentrations, porosités, etc.) permet d'obtenir des valeurs numériques des coefficients pertinents de transport (diffusion, convection, sorption) et de transferts entre phases (dissolution, adsorption, volatilisation), puis de vérifier par **expériences**, que le modèle phénoménologique est satisfaisant.

Il peut se poser ensuite la question de l'effet du changement d'échelle et de la prise en compte des hétérogénéités spatiotemporelles des mécanismes sur la validité et l'applicabilité des données acquises en laboratoire ou un site réel.

En effet, la relation entre la pollution du sous-sol et la qualité de l'air intérieur est assez complexe, car influencée par un grand nombre de processus et de paramètres. Les COV peuvent être présents dans le sol sous différentes formes : liquide pur (« phase organique »), dissous dans l'eau (« phase aqueuse »), adsorbé aux particules (« phase solide »), ou volatilisé dans l'air du sol (« phase gazeuse »), et leur distribution dépend de : leur concentration dans le milieu, la porosité et la perméabilité du milieu, la teneur en eau, la fraction organique, etc. ; et est contrôlée par les propriétés physico-chimiques du COV en question.

La modélisation (recours à un modèle, équation ou code de calcul) nécessite, au préalable, l'étude et la compréhension des phénomènes qui entrent en jeu : volatilisation, équilibres physico-chimiques, écoulements souterrains, transfert de polluants (eau, air, végétaux...) par convection, diffusion, dispersion, dégradation... D'autre part, la connaissance des valeurs des paramètres intervenant dans le modèle est aussi nécessaire, i.e., une mesure directe ou une valeur calculée ou trouvée dans la littérature. Tous ces aspects sont présentés dans ce mémoire, dont le corps est structuré en 7 chapitres, pouvant correspondre à une prise en compte croissante de la complexité :

- Le premier chapitre vise à exposer et positionner la problématique des contaminations par les COV et l'intérêt de notre étude par rapport à ce qui a déjà été fait dans le domaine.
- Le second chapitre présente globalement les transferts en milieu poreux, ainsi que les outils et modèles théoriques associés, de l'échelle du pore à celle macroscopique, par changement d'échelle, qui seront utilisés dans les chapitres suivants.
- Le troisième chapitre est dédié à une étude préliminaire « simple » permettant de valider les outils expérimentaux et les modèles : le transfert dans un milieu poreux homogène et relativement connu, pris comme représentation modèle du sol, le sable.
- Le quatrième chapitre concerne le début de l'étude du transfert dans le matériau béton, en se concentrant uniquement sur la partie principale du matériau, associée aux transferts : la pâte de ciment. Le milieu y est donc présenté, ainsi que les résultats obtenus numériquement et expérimentalement.

- Le cinquième chapitre est consacré à la caractérisation du matériau « béton complet », pour lequel de nombreux paramètres, entrant en jeu dans les transferts, doivent être estimés.
- Le sixième chapitre reprend l'analyse pour le matériau béton « complet ». En particulier, la problématique de l'hétérogénéité et de la fissuration du matériau est étudiée, afin de déterminer quel modèle décrit le mieux les transferts dans ce matériau complexe.
- Enfin, le septième chapitre présente les résultats expérimentaux et numériques des expériences de transfert réalisées sur le béton seul ou sur des colonnes de sable surmontées de béton (problème « complet »).

Finalement, un bilan global de notre étude est présenté en conclusion générale, avec des perspectives et prolongements à nos travaux.





# **CHAPITRE I :**

## **LA PROBLEMATIQUE DES POLLUTIONS ORGANIQUES**



---

## 1 GENERALITES SUR LES POLLUTIONS ORGANIQUES

---

### 1.1 Contexte général des pollutions industrielles

L'étude des pollutions par des contaminants organiques est relativement **récente** et liée à la préoccupation de notre société pour la gestion des anciens sites industriels, qui sont une source d'impacts sur la **santé** humaine et l'environnement, mais ont également des conséquences **économiques** et **financières** (perte de l'usage et/ou de la valeur des biens), cf. Fig.I. 1.

En effet, l'industrialisation et l'essor technologique du 19<sup>ème</sup> et 20<sup>ème</sup> siècle ont provoqué une utilisation grandissante de produits chimiques et d'hydrocarbures. Pendant de nombreuses années, l'absence de connaissances sur les dangers de ces produits pour l'environnement et la santé n'a mené à aucune mesure de prévention particulière, et même, à l'inverse, à un encouragement à épandre les produits sur les sols (d'après les dispositions relatives à l'élimination des solvants chlorés de 1970), la pollution des sols et sous-sols fut **très importante**. La présence de polluants organiques dans les eaux souterraines n'a été reconnue qu'à partir de 1950, et le lien entre ces pollutions et les produits utilisés par les industriels n'a été établi que dans les années 80, quand la nature et le comportement des contaminants furent découverts.

Cette prise de conscience tardive associée à l'utilisation massive de composés organiques est à l'origine d'une multitude de sites contaminés dans le monde : 697 sites contaminés par des halogénés en France, des milliers en Europe (données **BASOL**).

Aujourd'hui, la politique nationale de gestion des sites et sols pollués recommande une démarche de « coûts/avantages », et une remédiation par « la meilleure technique disponible, à un prix raisonnable » (Annexe 2 de la note du 8 février 2007 - Sites et sols pollués - Modalités de gestion et de réaménagement des sites pollués). L'ensemble des sites pollués est actuellement répertorié (ou en voie de l'être), afin d'évaluer l'ampleur des dommages causés aux milieux naturels et de préconiser des actions de dépollution. Deux inventaires ont notamment été mis en place : la Base des Anciens Sites Industriels et Activités de Service (**BASIAS**), et l'inventaire national des sites et sols pollués ou potentiellement pollués appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif (**BASOL**).

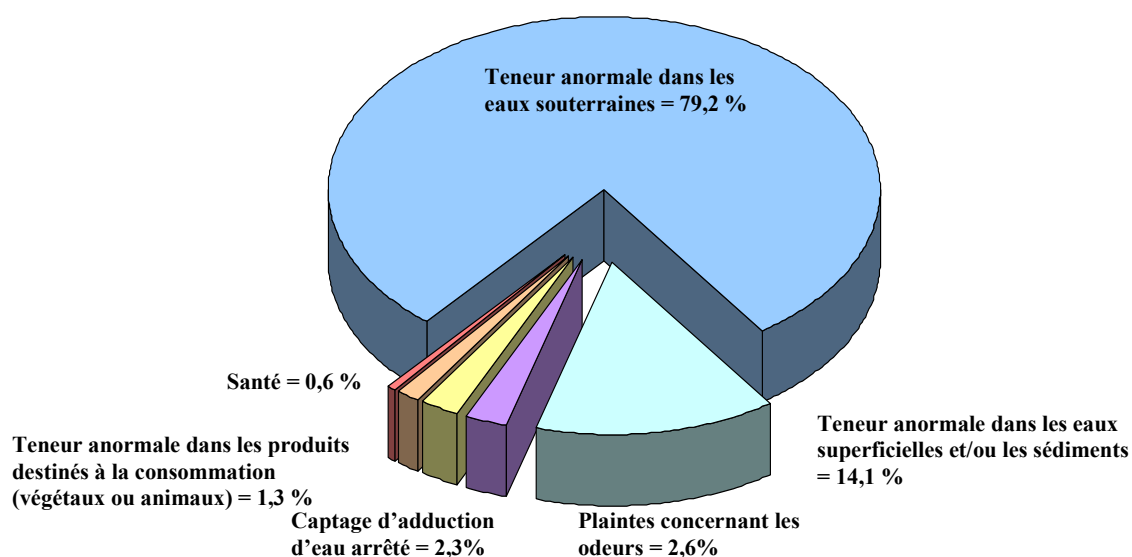


Fig.I. 1 : Principaux impacts constatés sur les sites BASOL, en termes d'occurrence.

Les textes de loi les plus importants dans le domaine sont la loi du 19 juillet 1976 relative aux Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (**ICPE**), donnant aux préfets les moyens juridiques d'imposer aux responsables des sites et sols pollués leur traitement et leur réhabilitation ; ainsi que les circulaires du 8 février 2007, relatives aux sites et sols pollués et aux ICPE en activités et lors de la cessation de leur activité, traitant des modalités d'application de la procédure de consignation, de chaîne de responsabilité, de la recherche de la meilleure technologie possible, des établissements sensibles, etc...

## 1.2 Typologie des pollutions industrielles et Importance de la contamination par le Trichloréthylène

### 1.2.1 Constats de pollutions

En France, 3400 sites ont été identifiés comme pollués ou susceptibles de l'être (BASOL), sur ces sites, 10 principaux polluants ont été identifiés (en terme d'occurrence). Cf. Fig.I. 2

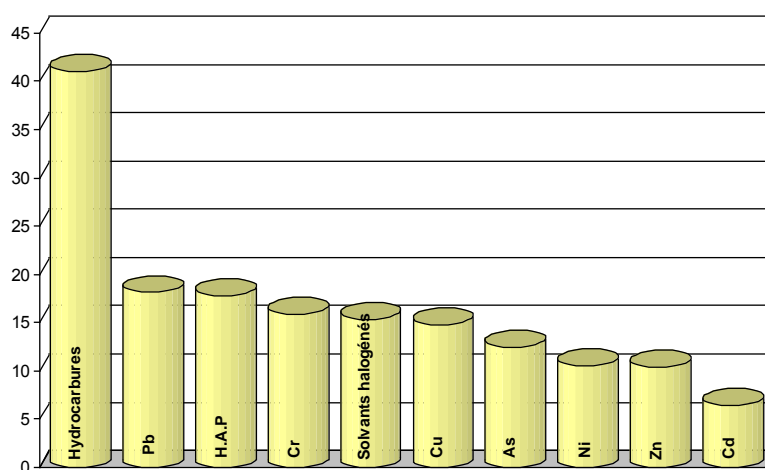


Fig.I. 2 : Occurrence des principaux polluants constatés sur les sites de BASOL (seuls ou en mélange).

Ces quelques statistiques mettent en lumière l'**enjeu majeur** pour l'environnement que revêt l'étude des pollutions organiques ; ces dernières concernent en effet plus de la moitié des sites pollués français. Parmi les contaminants organiques les plus présents, nous pouvons citer les hydrocarbures aromatiques (principalement des « HAP »), les solvants (halogénés ou non) et les polychlorophényles (PCB ou PCT). Sur environ 1500 cas de pollutions organiques rencontrés (en France), nous pouvons déduire quelques généralités, indépendamment du type de polluant organique :

- Au niveau spatial : en très grande majorité, ces pollutions sont **ponctuelles**, i.e., à l'origine de la contamination, les surfaces concernées sont faibles. Cependant, il faut remarquer que leur étendue peut être amplifiée par **migration** et **dispersion**.
- Au niveau temporel : deux grands types de pollutions peuvent expliquer une contamination organique : les pollutions **accidentelles** provenant d'un déversement, ponctuel dans le temps, de substances polluantes, survenant majoritairement lors de leur chargement, transport ou manipulation ; et les pollutions **chroniques** correspondant à des apports de substance sur de longues périodes, généralement localisées sur les lieux de stockage des produits.

Une étude américaine ayant pour objectif d'énumérer les sites pollués devant être prioritairement traités (**National Priority List**, réalisée par l'EPA) a fait ressortir que le trichloréthylène (TCE) était présent dans 137 des ces sites (11%). Ce solvant est fréquemment retrouvé, sous diverses formes et dans différentes phases, cf. Fig.I. 3.

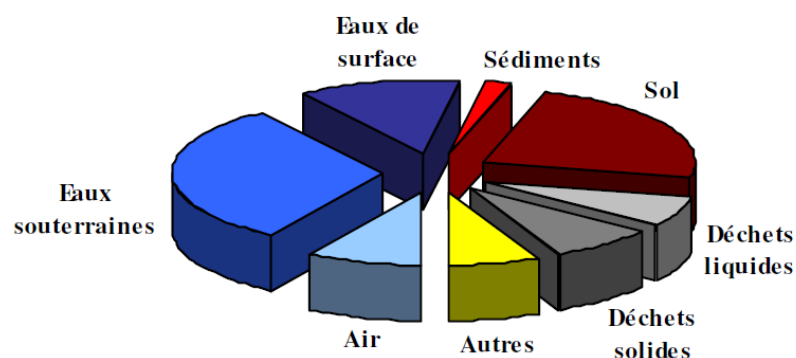


Fig.I. 3: Milieux contaminés par du TCE dans les principaux sites pollués américains, en 2005 (US EPA)

La pollution est généralement ancienne sur ces sites, où les teneurs en TCE dans l'eau peuvent atteindre plusieurs  $\text{mg.l}^{-1}$ , même si elles sont souvent de l'ordre du  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Les teneurs en TCE dans l'air sont plus difficilement accessibles, et donc moins étudiées, pourtant elles peuvent être presque aussi importantes que dans l'eau. Enfin, dans le sol, les teneurs sont de l'ordre de quelques  $\text{mg.kg}^{-1}$ . A titre de comparaison, notons que la directive européenne 98/93/CE relative à la qualité de l'eau potable, indique un seuil maximal de  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$  pour le TCE.

Le TCE est, de manière générale, le solvant chloré le plus **fréquemment** présent dans les eaux souterraines, au niveau mondial (Lerner et al., 1991 ; Westrick, 1990 ; Shiedeck et al., 1997, rappelés par Cotel, 2008). Si le TCE est tant retrouvé comme polluant, c'est qu'il a été très largement utilisé par les industries de par sa variété d'emplois.

### 1.2.2 Production et utilisation industrielle du TCE

Le TCE est un solvant qui a été découvert en 1864, par E. Fischer, mais ce n'est qu'au début du XX<sup>ème</sup> siècle que l'intérêt de son utilisation a été mis en valeur. Dans les années 20, le TCE était **couramment utilisé** dans l'industrie agro-alimentaire pour extraire des huiles végétales, ou des agents aromatisant de certaines épices, ainsi que pour décaféiner les grains de cafés. De 1930 à 1960 environ, les vapeurs de TCE ont été utilisées en tant qu'anesthésiant, considéré comme un produit révolutionnaire remplaçant du chloroforme et de l'éther (Stevens et Kingston, 1989). Mais le TCE a été banni de l'industrie pharmaceutique et alimentaire dans les années 70, après la mise en évidence de sa **toxicité**. L'emploi du TCE fut alors surtout recommandé dans l'industrie textile, pour son pouvoir **détachant**, et dans l'industrie du vernis, en tant que **solvant** ; mais, très vite, sont fort pouvoir **dégraissant** étend son domaine d'emplois aux industries des métaux, où il supplante rapidement les autres solvants.

Comme nous pouvons le voir sur la Fig.I. 4, les quantités de TCE produites sont fortement liées au niveau d'industrialisation et à l'évolution des techniques de production, mais, récemment, le



**contexte réglementaire mondial** a eu une forte influence négative sur la production de TCE. En effet, jusque 1970, la diversification et la généralisation des utilisations du TCE dans l'industrie et l'armement, expliquent l'important accroissement des quantités produites (Wolf et Chesnutt, 1987). Puis, des causes économiques et environnementales, engendrant un doublement des coûts de production en 10 ans, ont provoqué la modification des techniques de production et le remplacement progressif de ce produit. Enfin, depuis 1985, l'émission de textes réglementaires limitant l'utilisation du TCE, mais, interdisant, en parallèle, l'emploi de certains solvants pour lesquels le TCE se révèle être un bon produit de substitution, a engendré une décroissance plus lente.

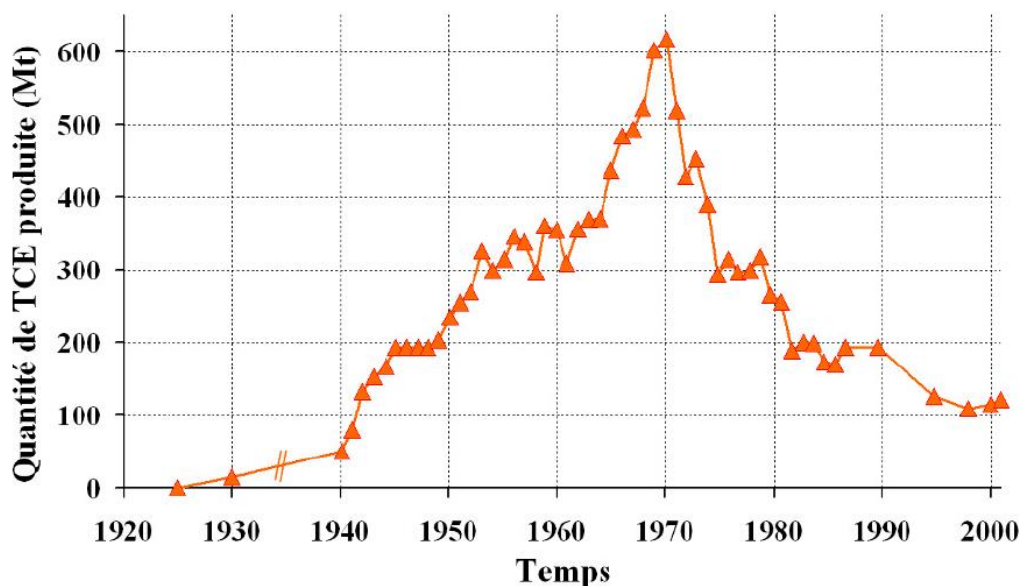


Fig.I. 4 : Production de TCE, en Mt/an, aux USA (Doherty, 2000).

Depuis 1995, le TCE est classé parmi les 16 **premières substances prioritaires dangereuses** (ATSDR, 2007). Aujourd'hui, l'emploi du TCE est réglementé et limité (Protocole de Genève, 1997 ; Directive européenne sur les émissions de solvants -1999/13/EC ; Classification « cancérogène restrictive » par la communauté européenne depuis 2002 – phase R45, « peut causer le cancer »). Ces normes restreignent l'emploi du TCE par les seuls secteurs dans lesquels il n'est pas « raisonnablement remplaçable » :

- agent dégraissant et nettoyant des métaux, utilisé sous forme de vapeur essentiellement, dans l'industrie de l'automobile et de l'électronique, par exemple ;
- intermédiaire chimique pour la synthèse d'agents chimiques ignifuges et réfrigérants, de produits pharmaceutiques et d'insecticides ;
- composant d'adhésifs et de solvant dans les décapants, lubrifiants, peintures, vernis, encres, caoutchoucs et élastomères.

Ainsi, le constat de pollution fréquente au TCE, est dû au fait de sa large utilisation, mais également de ses propriétés qui induisent un comportement particulier dans l'environnement.

*Nous avons présenté l'importance des contaminations par les COV, nous allons maintenant décrire le comportement qu'a le TCE dans l'environnement, afin de mieux préciser les enjeux de notre étude.*

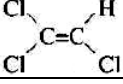
## 2 COMPORTEMENT DU TCE DANS L'ENVIRONNEMENT

### 2.1 Propriétés du TCE

Le TCE est un **solvant chloré** à courte chaîne (formule chimique :  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ ). Ce type de composé fait partie des contaminants **très complexes** du fait de ses propriétés : densité élevée, volatilité élevée, viscosité faible, tension interfaciale faible, solubilité absolue faible, solubilité relative élevée, et partition faible avec les matériaux solides. D'autre part, le TCE a une dégradabilité faible : des essais normalisés de biodégradabilité en aérobie ont donné des résultats négatifs : seulement 2,4 % après 14 jours (méthode OCDE 301C, CITI, 1992), et 19 % dégradé après 28 jours (méthode OCDE 301D, Rott et al., 1982). Ainsi le TCE est **très mobile**, car il peut se propager sous forme de gaz (grâce à sa volatilité élevée), de liquide (viscosité faible) et en solution dans l'eau (solubilité relativement grande par rapport aux concentrations maximales permises pour ce composé de haute toxicité), et reste longtemps dans l'environnement.

Les principales caractéristiques du TCE sont aujourd'hui généralement bien connues. Cependant, les valeurs trouvées dans la bibliographie sont assez variables. Le Tableau I.1 résume les valeurs que nous utiliserons par la suite.

Tableau I. 1 : Résumé des propriétés du TCE

Trichloréthylène : formule développée /  n° CAS 79-01-6 / n° EINECS 201-167-4				
Propriété chimique	Notation	Intervalle de valeurs trouvées dans la bibliographie	Valeur retenue	Origine et choix de la valeur retenue
Masse molaire	$M_{TCE}$	131,39 g.mol <sup>-1</sup>	<b>131,39 g.mol<sup>-1</sup></b>	Valeur unanimement trouvée dans la bibliographie
Masse volumique du mélange air/TCE à saturation	$\rho$	1,52 – 1,58 kg.m <sup>-3</sup> Jellali et al., 2003 – Falta et al., 1989	<b>1,53 kg.m<sup>-3</sup></b>	Calcul à partir de la formule de Thomson et al. (1997), valeur intermédiaire et utilisée par S. Cotel.
Concentration en TCE dans l'air saturé	$C_{sat}$	0,325 – 0,520 kg.m <sup>-3</sup> Laor et al., 2003 - Falta et al., 1989	<b>0,419 kg.m<sup>-3</sup></b>	Calcul à partir de $P_{sat}$ , Loi d'Antoine, et gaz parfaits. Valeur intermédiaire, utilisée par S. Cotel.
Viscosité dynamique du	$\mu$	1,65.10 <sup>-5</sup> Pa.s	<b>1,65.10<sup>-5</sup> Pa.s</b>	Calcul à partir de la formule de

mélange air/TCE à saturation		Cotel, 2008.		Wilke (1950)
Coefficient de diffusion à l'air libre	$D_{air}$	$7,6.10^{-6} - 8,3.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ Mendoza et al., 1990 – Petersen et al., 1994	<b><math>8,1.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}</math></b>	Valeur intermédiaire, utilisée par S.Cotel, calculée à partir de la formule de Lyman.
Coefficient de diffusion effectif dans le sable sec	$D_s^*$	$1,33.10^{-6} - 2,91.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ Bartelt-Hunt et al., 2002 – Batterman et al., 1996	<b><math>2,8.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}</math></b>	Moyenne des valeurs mesurées, trouvées dans la bibliographie, pour un milieu poreux de porosité proche de 40%.
Coefficient de diffusion dans le béton sec	$D_b^*$	$2,5.10^{-9} - 7.1.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ Cavaleri (2005)	<b><math>4,5.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}</math></b>	Valeur qui va être testée dans cette étude, donc variable.
Constante de Henry (sans unité)	$H$	0,236 – 0,40 Sleep et al., 1989 – Laor et al., 2003	<b>0,33</b>	Equation de Munz et Roberts (1987), valeur souvent retrouvée dans la bibliographie.
Coefficient de partage carbone organique/eau	$K_{oc}$	0,105 – 0,15 Wang et al., 2003 - Falta et al., 1989	<b><math>0,13 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}</math></b>	Valeur moyenne
Coefficient de sorption sur la pâte de ciment	$K_D$	9,43-11,82 Musielak et al., 2012	<b><math>10,62.10^{-3} \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}</math></b>	Valeur mesurée par nos soins (cf. chapitre III)

Les propriétés du TCE impliquent donc un comportement dans l'environnement particulièrement gênant, en termes de pollution.

Dans le Tableau I. 1, des valeurs sont données pour la masse volumique et la viscosité du mélange air-TCE à saturation. Il est important de préciser que la masse volumique, ainsi que la viscosité du mélange air-TCE varient en fonction de la concentration en TCE dans l'air : le TCE étant plus dense que l'air, la masse volumique du mélange est maximale à la saturation (et varie de  $1,2 \text{ kg.m}^{-3}$  pour l'air pur, à  $1,53 \text{ kg.m}^{-3}$  pour l'air saturé en TCE). Le TCE étant moins visqueux que l'air, la viscosité est donc minimale pour la saturation en TCE (et varie de  $1,85.10^{-5} \text{ Pa.s}$  pour l'air pur sans TCE, à  $1,65.10^{-5} \text{ Pa.s}$  pour l'air saturé en TCE). Ces variations de paramètres pourront être prises en compte dans les modèles, car elles peuvent induire des phénomènes non-négligeables.

A noter que très peu de valeurs (voire aucune) étaient disponibles dans la littérature concernant les propriétés de transfert du TCE dans le béton, celles-ci seront déterminées dans le reste de l'étude (cf. chapitres IV et V).

## 2.2 Le TCE : du sol à l'air ambiant

Comme la plupart des solvants chlorés, le TCE est **très dense et peu visqueux, très volatil et peu soluble**. Il se dégrade et s'adsorbe donc très peu et engendre ainsi une pollution persistante sur le long terme et fortement disséminée, aussi bien en phase organique, que sous forme volatile ou en phase dissoute. Le TCE appartient aux familles chimiques des :

- **DNAPL**, « Dense Non Aqueous Liquid » ou liquides non aqueux plus denses que l'eau (masse volumique supérieure à celle de l'eau),
- **COV**, « Composés organo-volatils (pression de vapeur saturante  $> 10$  Pa à 20 °C)
- **Halogénés** (hydrocarbures auxquels un ou plusieurs atomes d'H sont substitués par des atomes de Cl, F ou Br).

Le comportement physico-chimique du TCE est globalement le même que celui de tout DNAPL (cf. Fig.I. 5). Ces produits sont souvent renversés accidentellement sur le sol lors de leur transport ou peuvent s'y infiltrer depuis leur lieu de stockage. Une partie s'évapore dans l'atmosphère, mais une autre **s'infiltr**e dans le sol, majoritairement sous l'effet de la gravité, mais également des ruissellements et infiltrations d'eaux de pluie. Cette migration verticale est accompagnée d'un étalement latéral, dû notamment aux forces capillaires et à la variabilité spatiale du milieu. Ils peuvent ainsi atteindre la nappe phréatique sous-jacente, en laissant derrière eux une fraction piégée (correspondant à la saturation résiduelle du sol vis-à-vis du polluant). Ensuite, cette phase organique se **volatilise** dans l'air du sol (en zone non saturée, ZNS) et **diffuse** vers la surface, ou se dissout dans l'eau (en zone saturée, ZS).

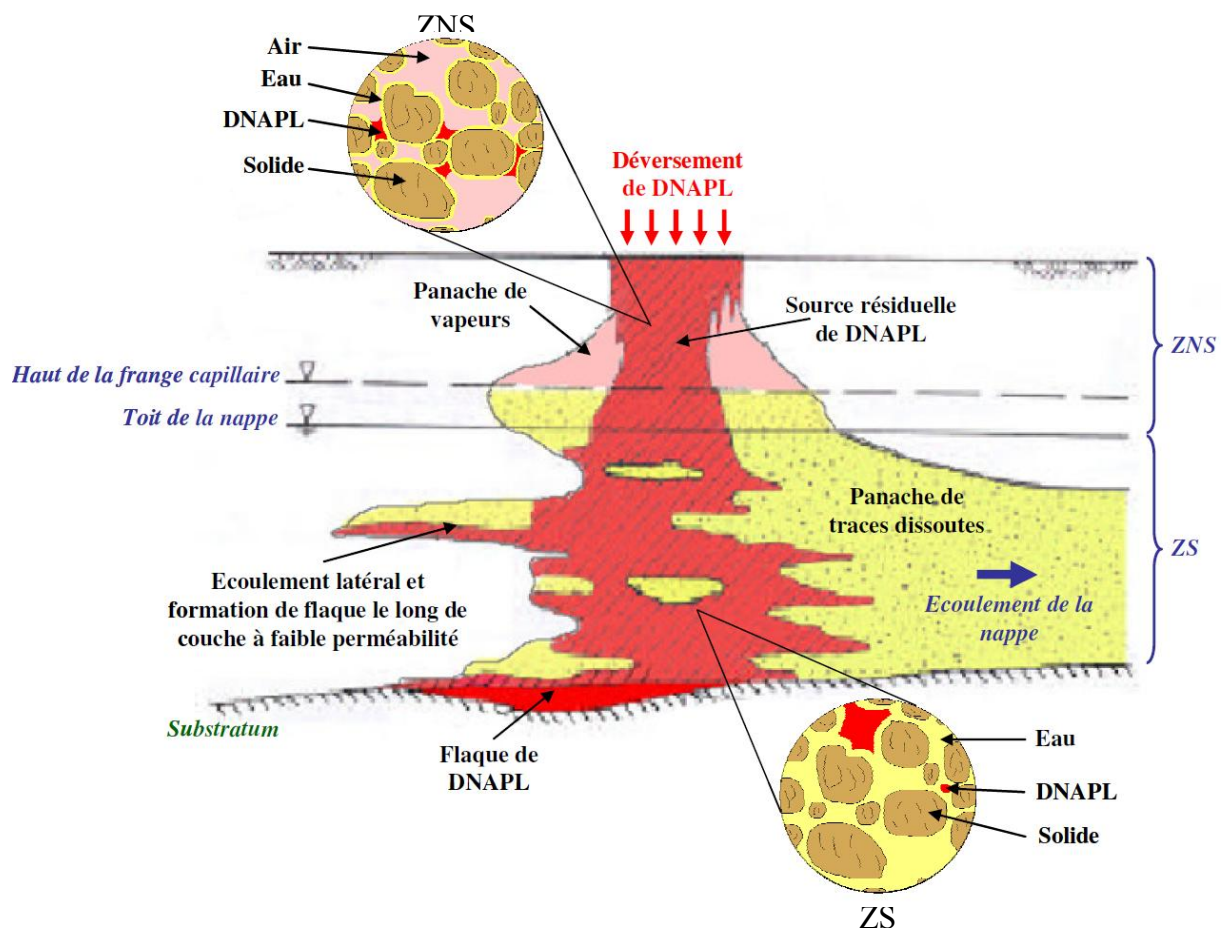


Fig.I. 5: Coupe longitudinale d'un sol pollué par un DNAPL (modifié d'après Cotel, 2008)

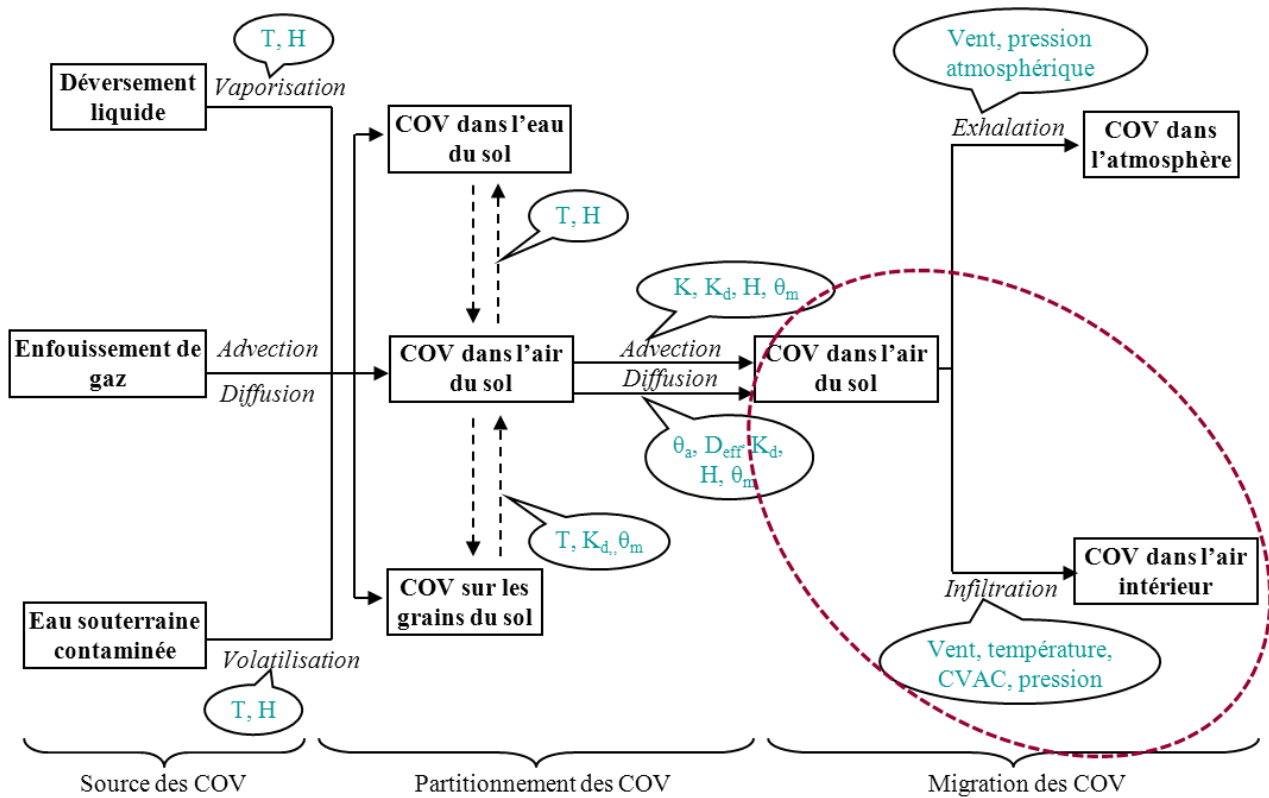
Le TCE se retrouve majoritairement en **phase gazeuse** dans les écosystèmes (cf. Fig.I. 5), et c'est sous cette forme qu'il migre dans l'environnement, par diffusion, ou convection induite par les gradients de pression ou de densité (peu de mouvement d'air dans la ZNS). Au niveau de la surface du sol, les vapeurs peuvent quitter la ZNS vers l'atmosphère, ou traverser les dalles des fondations de bâtiments et diffuser jusque dans l'air intérieur. Une fois dans l'air intérieur des bâtiments, la nocivité du composé est particulièrement grande, puisqu'il rentre rapidement en contact avec les organismes vivants qui le respirent (les hommes passent 80% de leur temps dans des bâtiments).

Dans cette étude, nous nous intéresserons exclusivement au transfert du TCE gazeux, de la ZNS à l'air ambiant, i.e., le transfert à travers le sol et le béton. Certaines études ont déjà été menées sur les transferts de TCE, en particulier dans le sol, nous allons présenter les principaux résultats disponibles dans la littérature et identifier les points restant à éclaircir.

### 2.3 Système hiérarchique multi-échelle et nécessité du changement d'échelle

Notre étude qui porte sur les transferts de COV du sol à l'air ambiant, prendra en compte deux types de milieux poreux : le sable et le béton. Dans la description des transferts à travers ces milieux, différents mécanismes et échelles d'études apparaissent.

Les mécanismes de transport sont très dépendants de l'échelle d'observation considérée. A l'échelle d'un site pollué, différents mécanismes de transferts interviennent, dépendant de plusieurs paramètres (cf. Fig.I. 6).



**Fig.I. 6: Mécanismes de transfert d'un polluant du sol à l'air intérieur d'un bâtiment (modifié d'après Little, 1992).** Les rectangles représentent les différents états possibles pour les COV, les paramètres influençant le transport ou les changements de phase sont écrits dans les bulles. Avec :  $T$ , température ;  $H$ , constante de Henry ;  $K_d$ , coefficient de partition,  $K$ , perméabilité du milieu ;  $D_{eff}$ , coefficient de diffusion effectif ;  $\theta_m$ , l'humidité du sol,  $\theta_a$ , porosité à l'air du sol ; CVAC, système de Chauffage-Ventilation. L'ovale rouge et pointillé illustre la partie du problème qui sera traitée dans notre étude.

Pour notre étude, nous nous intéressons uniquement au transfert de COV du sol vers l'air, donc au travers des milieux poreux sable et béton, milieu particulièrement hétérogène. Or, la compréhension et la prédiction des flux multiphasiques et multiconstituant dans un milieu poreux sont souvent très influencés par les hétérogénéités. Il est donc nécessaire de partir d'une échelle microscopique, dont l'échelle de longueur peut être choisie comme le diamètre moyen des pores ( $d$ ), la taille des pores étant de l'ordre du micromètre dans le sable et jusqu'à quelques nanomètres dans le béton. A cette échelle, les **grandeurs locales** subissent d'importantes fluctuations. Il est ensuite possible de remonter à l'échelle macroscopique, associée à une dimension géométrique du milieu ( $L$ ), afin de bien apprécier les transferts de polluant ayant lieu aux plus grandes échelles, par des techniques de prise de moyenne volumique par exemple (cf. chapitre II).

On peut représenter les différentes échelles qui définissent les milieux par le schéma de la Fig.I.7.



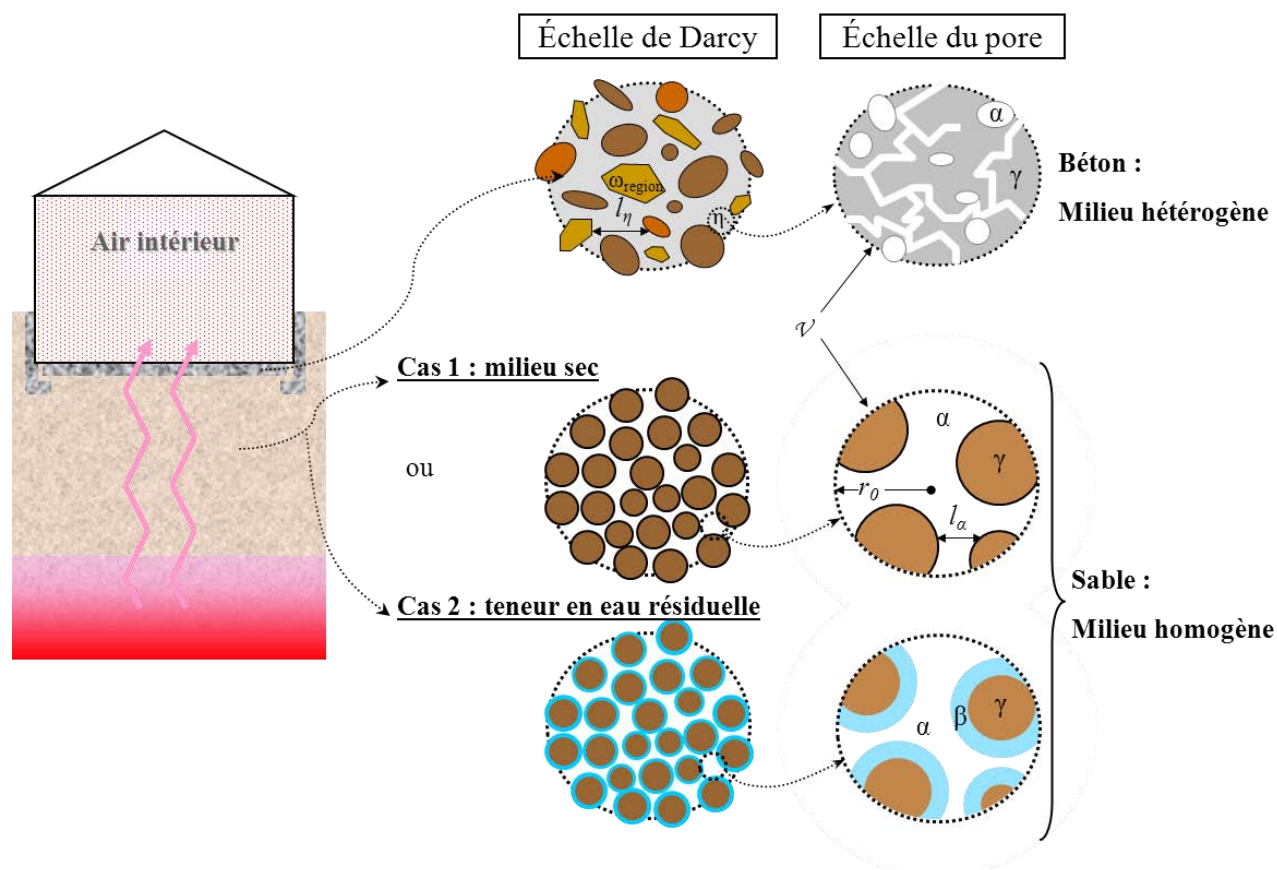


Fig.I.7: Exemples de différents cas étudiés du système multi-échelle.  $\delta$  et  $\eta$  représentent des régions du milieu poreux aux caractéristiques différentes.

Après avoir abordé les différents aspects du comportement du TCE, et donc la complexité de son étude, nous allons présenter une étude bibliographique des études déjà menées afin de préciser l'intérêt et les apports de notre travail.



---

### 3 ETUDES DEJA MENEES, ET INSUFFISANCES DES MODELES EXISTANTS

---

Des études sur les COV, et particulièrement le TCE, souvent considéré comme polluant « type », ont été menées sur des sites réels ou en laboratoire. Voici une synthèse de la littérature sur ce sujet.

#### 3.1 Dispositifs expérimentaux existants et outils analytiques associés

Cette partie présente différents paramètres caractéristiques des milieux poreux et des transferts (porosité, coefficient de diffusion, de sorption ...) dont les détails théoriques et les modèles associés sont présentés au chapitre II.

##### 3.1.1 Etude du TCE dans les sols

L'étude expérimentale du comportement du TCE se fait généralement en cuve ou en **colonne**. Une quinzaine d'études en colonne ont été réalisées jusqu'à présent. Ce grand nombre d'expériences consacrées à l'étude des transferts de TCE confirme que le dispositif « colonne » est adapté à notre étude. Les travaux de la bibliographie se sont intéressés particulièrement à la dissolution (Hunt et al., 1988 ; Cho et al., 1993 ; Imhoff et al., 1993 ; Jellali, 2000 ; Emonet, 2003), à la sorption et aux échanges entre phases (Gierke et al., 1990 ; Brusseau et al., 1991 ; Batterman et al., 1995 ; Brusseau et al., 1997 ; Arands et al., 1997 ; Schville, 1998 ; Bohy et al., 2006 ; Akyol et al., 2011), à la dégradation (Al et al., 2006 ; Broholm et al., 2010 ; Chambon et al., 2010, Loomer et al., 2011) et au transport en général (Batterman et al., 1996 ; El-Farhan et al., 1998 ; Wilson et al., 2000 ; Avila et al., 2007 ; Cotel, 2008). Ces processus sont souvent étudiés séparément, ou de façon très générale (sans rentrer dans les détails), le couplage avec une simulation numérique étant rarement observé. Un inventaire plus précis de ces expériences a été réalisé par Cotel (2008).

La plupart des dispositifs expérimentaux d'étude du TCE répertoriés dans la bibliographie sont des colonnes en **aluminium**, en **inox** ou en **verre**, avec des joints en **téflon**. En effet, ces

matériaux ont une faible inertie chimique aux composés organiques. Les colonnes ont des dimensions variées, surtout en fonction des mécanismes étudiés. Les milieux poreux étudiés sont le plus souvent **sableux** (milieu considéré homogène), et dépourvus de matière organique (ce qui élimine les problèmes de biodégradation), afin de limiter le nombre de paramètres à étudier. Dans la majorité des cas, le milieu a une teneur en eau constante tout au long des essais.

Quel que soit le dispositif expérimental, l'étude des transferts de TCE passe par une étape d'analyse des phases fluides (air, eau, organique) et solide (milieux poreux), et la quantification de la concentration en TCE s'y trouvant. La plupart des techniques répertoriées reposent sur le prélèvement d'échantillons (donc **analyse ponctuelle**), généralement dilués, dans du méthanol ou de l'hexane, et analysés en chromatographie gazeuse (GC), la majorité avec des détecteurs à ionisation de flamme (FID), certains à capture d'électron (ECD). Il existe quelques références à des techniques analytiques non destructives in-situ, mais seulement pour l'analyse du TCE en phase organique ou sorbé : par gammamétrie (Imhoff et al., 1993 ; Oostrom et al., 1999) ou coloration et analyse optique (Glass et al., 2000 ; Zhong et al., 2001). Ces techniques ont l'avantage de ne pas perturber les essais, et permettent d'apporter une compréhension fine des mécanismes étudiés.

Les techniques analytiques développées par Emonet (2003) et Cotel (2008), très semblables, sont particulièrement adaptées à notre problématique : traitement d'un grand nombre d'échantillons, donc nécessité de stockage pour une analyse de façon similaire. Nous détaillons ici la méthode utilisée par Cotel (2008), qui a servi de base au développement de notre propre méthode.

Cette **technique analytique** consiste en un prélèvement initial, suivi d'une dissolution, ou extraction (selon la phase d'origine) dans de l'hexane, puis d'une quantification en GC/ECD équipé d'un passeur d'échantillons. Le détail de la méthode et la validation du protocole analytique adopté seront présentés au chapitre III.

### **3.1.2 Etude du TCE dans le béton**

Il n'existe pas, à notre connaissance, dans la littérature, d'études portant sur le transfert de TCE au travers du béton, excepté un rapport de stage du CEA (Cavaleri, 2005), dont les résultats sont peu développés. La grande majorité des études portant sur le béton est issue du génie civil, dont les sujets de recherche s'orientent généralement vers la durabilité et l'amélioration des propriétés du béton (Benboudjema et al., 2005, sur la fissuration du béton lors de son séchage, par exemple), l'étude des transferts de polluant n'est donc habituellement pas une priorité dans ce secteur (mise à part l'étude des chlorures ou du CO<sub>2</sub> comme indicateurs de durabilité). Par contre, des études ont été menées sur les transferts de radon

(Landman et Cohen, 1983 ; Daoud et Ranken, 1999 ; Urosevic et Nikezic, 2003), en lien avec la pollution intérieure des maisons situées notamment sur les massifs cristallins, ou avec les soucis de stockage de déchets nucléaires, et sur la diffusion de l'O<sub>2</sub> ou du CO<sub>2</sub> (Houst et Wittman, 1986), facteurs de dégradation du matériau.

Quelques études ont été menées sur les transferts en milieu fracturé (Chen et al., 1999 ; Zyvoloski et al., 2008) hétérogène (Roubinet et al., 2010), en général de l'argile ou des roches. Les transferts de gaz dans du béton fissuré ont été approchés par Ismail et al. (2006).

Le peu de résultats bibliographique sur les transferts de TCE dans le béton illustre donc le manque d'étude sur ce sujet et la nécessité de pallier à ce manque d'information et de données sur les transferts du TCE à travers le béton, qui est un des principaux objectifs de cette étude.

## 3.2 Principaux résultats des études sur les transferts de TCE

Parmi les résultats des études menées sur les transferts de TCE, une donnée essentielle au calcul des flux de TCE dans les milieux poreux, est la valeur du coefficient de diffusion effectif ( $D_{eff}$ ) du TCE dans le milieu. Il est possible de trouver, dans la littérature, des valeurs mesurées, ou des formules de calcul obtenues de façon expérimentale ou théorique.

### 3.2.1 Calculs et mesures des coefficients de diffusion du TCE dans un milieu poreux

La diffusion est le principal phénomène de transfert entrant en jeu dans le transfert des COV, et caractérisé par le « coefficient de diffusion », nous l'étudierons en détail dans le chapitre II.

De nombreux modèles ont été établis pour calculer le coefficient de diffusion effectif d'un gaz dans l'air d'un milieu poreux, les plus utilisés sont : Penman (1940), Millington (1959) et Curie (1970). Ces équations résultent souvent de mesures expérimentales et établissent une relation entre le coefficient de diffusion à l'air libre ( $D_{air}$ ), la porosité à l'eau du milieu ( $\theta_a$ ), la porosité totale ( $\varepsilon$ ) et le coefficient de diffusion effectif (grandeurs précisées au chapitre III). Le **Tableau I. 2** liste les modèles trouvés dans la littérature, ainsi que les conditions de leur établissement :

**Tableau I. 2 : Modèles de calcul de  $D_{eff}$ , et conditions de leur établissement.**

Auteurs	Modèle proposé	Gaz utilisé et contexte de la mise en place de l'équation proposée
Penman (1940)	$D_{eff} / D_{air} = 0,66.\theta_a$ Avec : $0 < \theta_a < 0.6$	Acétone, sulfure de carbone, dioxyde de carbone / carotte de sol compacté.

<b>Marshall (1959)</b>	$D_{eff} / D_{air} = \theta_a^{3/2}$	Résolution mathématique
<b>Millington (1959)</b>	$D_{eff} / D_{air} = \theta_a^{4/3}$	
<b>Curie (1960)</b>	$D_{eff} / D_{air} = \theta_a^4 / \varepsilon^{5/2}$	Hydrogène / carotte de diverses matériaux granuleux ( $0,18 < \varepsilon < 0,98$ ) à divers taux d'humidité.
<b>Millington et Quirk (1960)</b>	$D_{eff} / D_{air} = \theta_a^2 / \varepsilon^{2/3}$	
<b>Millington et Quirk (1961)</b>	$D_{eff} / D_{air} = \theta_a^{10/3} / \varepsilon^2$	
<b>Lai et al. (1976)</b>	$D_{eff} / D_{air} = \theta_a^{5/3}$	O <sub>2</sub> / mesures in situ.
<b>Troeh et al. (1982)</b>	$D_{eff} / D_{air} = ((\theta_a - u) / (1 - u))^v$	$0 < u < 0,15$ ; $1,1 < v < 2$ .
<b>Sallam et al. (1984)</b>	$D_{eff} / D_{air} = \theta_a^{3,1} / \varepsilon^2$	Fréon / carotte de sol à faible porosité à l'air ( $0,35 < \theta_a < 0,75$ ).
<b>Petersen et al. (1994)</b>	$D_{eff} / D_{air} = ((\theta_a - 0,12) / (0,98))^{1,23}$	TCE, toluène et fréon / carotte de limon fin.
<b>Moldrup et al. (1997)</b> (« PMQ model » *)	$D_{eff} / D_{air} = 0,66 \cdot \theta_a^2 / \varepsilon$	Pour sol compacté, remanié / étude théorique.
<b>Moldrup et al. (2000)</b> (« WLR model » **)	$D_{eff} / D_{air} = \theta_a^{2,5} / \varepsilon$	Pour sol compacté, remanié, humides / étude théorique.
<b>Bartelt-Hunt et al. (2002)</b>	$D_{eff} / D_{air} = \theta_a^{2,5} / \varepsilon^{1,3}$	TCE / carotte de sol ( $0,23 < \theta_a < 0,49$ )

\* PMQ : Penman-Millington-Quirk

\*\* WLR : Water induced Linear Reduction

### • Insuffisance de ces modèles

Parmi les modèles présentés ci-dessus, celui de Millington (1959) est souvent reconnu comme le plus exact (McCarthy et Johnson, 1995 ; Sallam et al., 1984 ; Karimi et al., 1987, Batterman et al., 1996 ; Cotel, 2008), en comparaison avec des mesures expérimentales. Mais ces études suggèrent également que le coefficient de diffusion effectif dans un milieu poreux **dépend de nombreux facteurs** :

- des **propriétés macroscopiques** du milieu (i.e., porosité totale ou à l'eau, tortuosité, taille des grains, stratification, chemins préférentiels...) ;
- des propriétés **microscopiques** du milieu (i.e., surface spécifique, micropores, matériaux organiques et minéraux accessibles à la sorption...) ;
- des **caractéristiques du polluant** étudié (i.e., taille moléculaire, constante de Henry, solubilité, coefficient de partage, densité de la vapeur...) ;
- de la **température** et de la **pression**.

Etant donné la grande quantité de paramètres dont dépend le coefficient effectif, et donc la difficulté de pouvoir tous les mesurer ou estimer, ces modèles correspondant souvent à de simples corrélations qui nécessitent uniquement de connaître la porosité totale et à l'eau, soient grandement utilisés, car ils sont simple d'usage. Malheureusement, par la même

occasion leurs résultats ont autant de chances d'être inexacts (par la négligence de nombreux paramètres).

En effet, les résultats d'une étude menée par Bartelt-Hunt (2002), montrent que ces modèles largement utilisés dans la littérature sont **inadaptés** à l'estimation des coefficients de diffusion dans les milieux non homogènes. Ainsi, un modèle de régression linéaire entre le coefficient effectif de diffusion et la porosité à l'eau du milieu n'est pas efficace dans le cas de sols non homogènes, et de la même façon, ces modèles sont difficilement adaptables au cas d'un milieu comme le béton ; ce qui laisse à penser que dans ce type de milieu, les coefficients de diffusion sont plus complexes.

Le **Tableau I. 3** résume les différentes valeurs de coefficient de diffusion du TCE dans l'air et dans des milieux poreux qui ont été mesurées. Ces valeurs pourront être comparées avec nos mesures.

**Tableau I. 3 : coefficients de diffusion effectifs mesurés. NB. : Ces travaux s'intéressent à la diffusion du TCE au travers de colonnes représentatives de sols, sableux en général.**

Auteurs	Technique de mesure/calcul utilisée	Conditions de la mesure				Coefficient de diffusion ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )	
		Taux d'humidité	Porosité (mesurée à l'air)	Porosité totale	Concentration C1 ( $\text{g.l}^{-1}$ )	Effectif, dans le milieu poreux ( $D_{\text{eff}}$ )	à l'air libre ( $D_{\text{air}}$ )
Batterman et al. (1996)	2flows sorbent base	0%	sable fin (300-600 $\mu\text{m}$ diam)	0,38	$1,32.10^{-1}$	$2,91.10^{-6}$	
		20%			$1,26.10^{-1}$	$1,56.10^{-6}$	
	one flow sorb. Base	0%			$1,62.10^{-1}$	$2,66.10^{-6}$	
		20%			$1,89.10^{-1}$	$1,68.10^{-6}$	
Bartelt-Hunt (2002)	one flow technique	1,20%	0,3	0,31	?	$1,33.10^{-6}$	
		2,00%	0,39	0,41	?	$6,09.10^{-6}$	
		9,80%	0,25	0,35	?	$1,45.10^{-6}$	
		14,50%	0,49	0,64	?	$3,44.10^{-6}$	
Fuentes et al. (1991) 25°C	one flow	1-3%		0,74	$3,78.10^{-1}$	$2,11.10^{-6}$ - $2,30.10^{-6}$	
				0,63 (")	$3,55.10^{-1}$	$2,37.10^{-6}$ - $2,92.10^{-6}$	
		15%		0,74	$3,78.10^{-1}$	$2,2.10^{-7}$ - $6,7.10^{-7}$	
				0,63	$3,55.10^{-1}$	$6,7.10^{-7}$ - $7.10^{-7}$	
Mc Carty & Johnson (1995) 25°C	one flow // Fuller, Schettler and Giddings	4%	0,3	0,34	?	$9,89.10^{-7}$	$8,20.10^{-6}$
		17%	0,17		?	$3,36.10^{-7}$	
Petersen et al. (1994)	2chambres // Fuller	3%	0,41		?	$7,49.10^{-7}$	$8,35.10^{-6}$
Lenhard et al. (1994)	?	?	sable grossier (crible #16)		$1,50\text{E-}01$	$9,00.10^{-7}$	
Wang et al. (2003)	FSG method		sable fin (FS)			$1,43.10^{-6}$	$8,22.10^{-6}$

Arands et al. (1997)	Jss	1,60%	0,394			<b><math>2,60.10^{-6}</math></b>	<b><math>8,3.10^{-6}</math></b>
Thomson (1985)	?	?	?		?	<b><math>3,80.10^{-6}</math></b>	

Ces résultats montrent que le coefficient de diffusion du TCE dans des sables, obtenu expérimentalement, peut varier de  $2,2.10^{-7}$  à  $6,09.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ , et que les valeurs varient en fonction de la méthode de mesure utilisée.

• **Coefficient de diffusion effectif dans le béton**

Le béton étant un milieu poreux très particulier de par son **hétérogénéité** (entre autres), nous pouvons penser que les formules et méthodes présentées dans le Tableau I.4 peuvent être inadaptées. En effet, la quantification des flux de polluant gazeux au travers du béton nécessite la connaissance des mécanismes de transferts impliqués, des propriétés des gaz, de la porosité et de la taille moyenne des pores du béton, ainsi que du type et des dimensions des fissures potentiellement présentes.

Mis à part les travaux de Johnson & Ettinger (1991), Little (1992) et Yu (2009), qui ont essayé de quantifier directement les flux de polluant qui traversent les bétons, la plupart des travaux réalisés sur la diffusion au travers de bétons se sont penchés sur la diffusion du radon, ou de gaz simples comme l' $\text{O}_2$  ou le  $\text{CO}_2$  dans l'optique d'étudier les paramètres influençant la durabilité des bétons. Selon Haghighat et al. (2002), il existe trois principales techniques pour mesurer le coefficient de diffusion des COV au travers du béton (et des matériaux de construction en général) : la « cup method », la « méthode des chambres jumelles », et la méthode du « test de porosité ».

Ces méthodes sont détaillées en annexe A-1, le Tableau I. 4 résume les avantages et inconvénients des trois méthodes.

**Tableau I. 4 : Résumé des avantages et inconvénients de trois méthodes de mesure de coefficient de diffusion (traduit de Haghighat et al., 2002)**

Méthode	Avantages	Inconvénients
« Cup method »	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Procédure expérimentale simple</li> <li>• Technique de calcul simple</li> <li>• Tous types de matériaux testables</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Possible surestimation de <math>D_{eff}</math> due aux concentrations élevées de COV</li> <li>• Impossibilité de tester des mélanges de COV</li> <li>• Temps expérimental long.</li> </ul>
Méthode des chambres jumelles	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentration de COV ajustable</li> <li>• Tous types de matériaux testables</li> <li>• Possibilité de tester des mélanges de COV</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Procédures expérimentales et d'analyse relativement compliquées</li> <li>• Temps expérimental long</li> </ul>
Méthode du test de porosité	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps expérimental court (2h)</li> <li>• Possibilité d'obtenir les <math>D_{eff}</math> de plusieurs COV à différentes températures en seulement un essai.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Applicable aux milieux homogènes uniquement</li> <li>• Procédure d'analyse compliquée</li> <li>• Non-considération des possibles interactions COV-matériau.</li> </ul>

D'autres méthodes ont aussi été évoquées pour estimer les coefficients de diffusion. Selon Gräf et al. (1986), il existe un rapport linéaire entre le coefficient de perméabilité ( $k$ ) et le coefficient de diffusion effectif d'un béton (dépendant par ailleurs de la différence de pression partielle des gaz dans le béton et dans l'air ambiant (cf. Fig.I. 8).

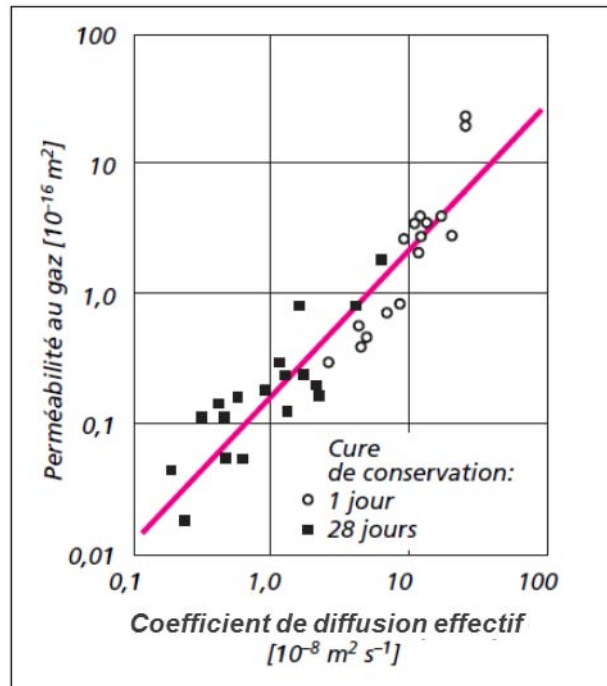


Fig.I. 8: Perméabilité au gaz du béton en fonction du coefficient de diffusion (tiré de Hermann, 2000)

Finalement, les difficultés à estimer les coefficients de diffusion au travers des bétons sont liées aux particularités de ce milieu, qui jouent sur les mécanismes de transferts des composés. La teneur en eau du béton, par exemple, affecte à la fois la porosité et le rayon des pores (Odeh, 2006), ce qui influence aussi le coefficient de diffusion.

Il faut noter que les auteurs ayant traité des coefficients de diffusion au travers du béton ne sont pas tous d'accord, notamment sur les mécanismes de transfert entrant en jeu. Selon certains auteurs (Urosevic et al., 2003 ; Daoud et al., 1999 ; Meininghaus et al., 1998 ; Reinhardt et al., 1998), la loi de Fick peut décrire le transport dans les bétons, pour d'autres (Odeh et al., 2006 ; Mu et al., 2008) la négligence de l'effet de la taille des pores sur la diffusion, surestimerait le flux total, et il faudrait considérer l'effet Knudsen en plus de la simple diffusion moléculaire.

Certains auteurs (Odeh, 2006 ; Monlouis-Bonnaire, 2003) considèrent un facteur d'obstruction ( $Ob$ ), dépendant de la tortuosité et de la porosité :  $D_{eff} = Ob \times D_{air}$ , et  $Ob = (\varepsilon/3)(1-\theta_{sat})$  (avec la tortuosité égale à 1/3).

A titre indicatif, nous donnons, dans le Tableau I. 5, les valeurs de coefficient de diffusion trouvées dans la littérature, pour différents gaz. Mais il apparaît évident qu'il vaut mieux

réaliser **nos propres mesures** pour déterminer avec précision le coefficient de diffusion effectif du TCE dans le béton (cf. chapitre IV)

**Tableau I. 5 : Coefficients de diffusion de différents gaz à travers différents types de béton.**

Auteurs	Technique de mesure	Gaz testé	Caractéristiques du béton		Coeff de diff effectif (Deff)
			type béton	Porosité totale	en m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
<b>Cavaleri (2005)</b>	"chambres jumelles"	<b>TCE</b>	béton	0,14	4,50.10 <sup>-9</sup>
<b>Meininghaus et al. (2000)</b>	two flow system	Octane	béton aéré		7,60.10 <sup>-6</sup>
			béton		1,04.10 <sup>-6</sup>
		Ethyle d'acétate	béton aéré		>5,67.10 <sup>-6</sup>
			béton		>5,08.10 <sup>-7</sup>
<b>Blondeau et al. (2003)</b>	"test de porosité"	n-octane	béton aéré	0,299	9,90.10 <sup>-7</sup>
			béton	0,104	2,96.10 <sup>-7</sup>
		Ethyle d'acétate	béton aéré	0,299	1,32.10 <sup>-6</sup>
			béton	0,104	3,92.10 <sup>-7</sup>
<b>Urosevic et al. (2003)</b>	"chambres jumelles"	radon	béton type "50"		4,96.10 <sup>-8</sup> à 1,49.10 <sup>-7</sup>
<b>Daoud et al. (1999)</b>	"chambres jumelles"	radon			4,6.10 <sup>-9</sup> à 3,7.10 <sup>-9</sup>

### 3.2.2 Calcul et mesure des coefficients de sorption du TCE

La sorption est le phénomène de rétention des molécules sur le milieu poreux, intervenant exclusivement sur la phase transitoire des transferts. Ses mécanismes seront décrits au chapitre II.

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer les coefficients d'adsorption et de désorption (ou coefficient d'équilibre :  $K_{eq} = K_{ad}/K_{des}$ , equation II.10), et Itakura et al. (2003) recommandent d'utiliser plusieurs méthodes, de façon complémentaire, car les résultats peuvent varier d'une méthode à l'autre.

Les principales méthodes de mesure d'isotherme de sorption consistent à mesurer, en parallèle, la concentration du composé en phase (gazeuse pour notre cas) et la concentration en composé sorbé. Pour cela, plusieurs techniques sont possibles :

- La **DVS** : méthode de sorption de vapeur gravimétrique dynamique, qui consiste à mesurer, grâce à une microbalance, la masse d'un petit solide, pour différentes saturations ambiantes en composant à étudier.
- L'expérience de « **batch** » (« Batch Equilibrium Adsorption Tests, BEATs), méthode décrite par Roy et al. (1987). Cette méthode peut surestimer le coefficient de sorption, car elle permet un contact "total" (artificiel) des composés avec le milieu poreux.
- Les **cellules de diffusion** : deux cellules de même dimension, séparées par le milieu poreux à étudier. Une cellule sert de source avec une concentration donnée en



composé, l'autre cellule a une concentration initiale en composée nulle. Les concentrations sont suivies dans les deux cellules, et le coefficient de sorption ( $K_d$ ) est déterminé par une procédure d'ajustement des courbes théoriques et expérimentales.

- Les **colonnes de transfert** : un « pulse » (échelon) de composant est imposé en bas d'une colonne contenant le milieu à étudier, et la concentration en ce composant est suivie à la sortie de la colonne. Des méthodes d'analyse inverse permettent de déterminer les coefficients d'intérêt.
- La méthode de **calcul «  $f_{oc}$ - $K_{oc}$  »** : selon Karickhoff et al., (1979) :  $K_d = f_{oc} K_{oc}$ ,  $f_{oc}$  "étant" la fraction de carbone organique du milieu, et  $K_{oc}$  le coefficient de partage eau-carbone organique du composé. Cette méthode a tendance à sous-estimer la valeur de  $K_d$ , car elle considère que seul le carbone organique influence la sorption des contaminants organiques, or  $f_{oc}$  est faible dans un matériau comme le béton, mais bien d'autres constituants sont susceptibles d'adsorber le TCE.

La sorption du TCE dans les sols a fait l'objet de plusieurs publications, où il est notamment question du partitionnement du polluant en fonction des différentes phases présentes (Albergaria et al., 2010). Hoff et al. (1993), fournissent des valeurs de coefficient de sorption du TCE gazeux sur l'interface air/eau, et Cotel (2008) a mesuré des valeurs de coefficient de sorption sur le sable.

Akyol et al. (2011) ont mesuré des isothermes de sorption du TCE dans un sol de type caliche (croûte de sol cimentée par des carbonates de Ca ou Mg à proximité de la surface), souvent considéré comme un « béton naturel ». Ils ont trouvé que, pour des concentrations élevées en TCE ( $> 122 \text{ mg.L}^{-1}$ ), l'isotherme était de type linéaire, tandis que, pour des faibles concentrations en TCE, l'isotherme était de type Freundlich. De plus, ils ont mis en évidence la faible affinité du TCE pour la fraction carbonatée du sol, le carbonate de calcium étant responsable d'une désorption très rapide du TCE ( $7,5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ).

Lu et al (2011) ont mesuré des isothermes de sorption du TCE en phase liquide par la méthode de batch, sur des sols argileux, et ont trouvé des valeurs de coefficient de sorption ( $K_d$ ) :  $0,62\text{-}0,96 \text{ L.kg}^{-1}$ .

A partir de résultats expérimentaux de laboratoire, Itakura et al. (2003) ont déterminé le  $K_d$  du TCE (et d'autres COV), en phase liquide, dans des sols argileux kaolinitiques. Ils ont trouvé des valeurs allant de  $1,9.10^{-5}$  à  $1,38.10^{-3} \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$ , selon la méthode utilisée (estimation à partir de la fraction organique  $f_{oc}$ , expérience de diffusion, et batch). La grande variabilité des résultats étant due à la difficulté à obtenir des données précises et répétables avec le TCE, difficile à homogénéiser en phase aqueuse.

Dans de nombreuses études, la sorption des molécules organiques dans les sols est considérée comme instantanée et locale (à une profondeur donnée à l'intérieur du matériau poreux), et répondant à des isothermes de sorption linéaires (Schwarsenbach et Westall, 1981 ; Jury et al., 1990 ; Mendoza et Frid, 1990 ; Falta et al., 1989 et 1992 ; Allen-King et al., 1997 ; Sleep, 1998 ; Kim et al. 2001 et 2005 ; Itakura et al., 2003 ; Cotel, 2008) Nous

considérerons donc dans notre étude l'adsorption comme instantanée, et utiliserons des **isothermes de sorption linéaires** (cf. chapitre suivant), qui ont l'avantage d'être plus simples, d'autant qu'il a été démontré par Benremita (2002), que le degré de non linéarité du sable que nous utilisons est très faible (donc l'approximation linéaire est très proche de l'isotherme de Freundlich, à basse concentration, en phase aqueuse).

Les phénomènes d'adsorption de vapeurs de TCE ont également été étudiés dans des buts de remédiation, pour la mise en place de matériaux, comme des charbons actifs (Ma et al., 2011) qui permettraient d'adsorber le TCE pour le piéger et le récupérer.

La sorption du TCE dans le béton ou le ciment n'a jamais été étudiée, nous avons donc été amenés à effectuer nous-même ces mesures (les résultats sont présentés dans le chapitre IV).

### 3.2.3 Autres résultats importants

- **Dégradation du TCE**

Le TCE peut subir différents types de dégradation (Pankow et Cherry, 1996 ; programme MACAOH, Quintard et al., 2006), en fonction du taux d'oxygène présent dans le milieu :

- dégradation aérobie quand  $[O_2] > 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  : réactions d'oxydation co-métabolique (l'oxydation directe du TCE n'étant pas possible) ;
- biodégradation anaérobie, par déchlorination successive. Ce processus est impliqué dans l'atténuation naturelle (Le TCE devient donc DCE, jusqu'en HCl...)

Notons que, dans le milieu naturel, des dégradations abiotiques n'ont jamais été observées.

Le TCE étant une molécule stable chimiquement et physiquement, ces phénomènes de dégradation sont très lents comparés aux autres phénomènes de transport et d'échange entre phases, de plus nous avons mené nos expériences avec du sable avec de très faibles teneurs en matière organique, donc nous **négligerons la dégradation dans notre étude** (comme c'est souvent le cas dans la littérature).

- **Importance de la convection dans les transferts de COV**

Les études sur les transferts de COV ont montré que, du fait de leur faible viscosité et forte mobilité, les **phénomènes convectifs** étaient souvent **non-négligeables** au regard des flux diffusifs. Le phénomène de convection peut être engendré par :

- des **gradients de masse volumique** au sein du panache de COV et entre celui-ci et l'air (Sleep et Sykes, 1989 ; Pankow et Cherry, 1996 ; Arands et al., 1997, Conant et al., 1996) ;

- des **gradients de pression** dus aux variations de pression atmosphériques et battements de nappe phréatique (Massman et Farrier, 1992 ; Pasteris et al., 2002, Patterson et Davis, 2009) ; à la volatilisation des produits organiques purs (Baehr et Bruell, 1990 ; Altevogt et al., 2003) à l'infiltration d'eau (Celia et Binning, 1992) ; à la dépression entre l'air extérieur et le sol existant dans tous les bâtiments et résultant du chauffage et de la ventilation. L'importance de la prise en compte de cette dépression, de l'ordre de 1 à 10 Pa, a été mise en évidence par Nazaroff et al. (1985 et 1987).

En effet, Thorstenson et Pollock (1989), ont montré, par modélisation, qu'une variation de pression de seulement 1 Pa pouvait générer des flux convectifs importants. Mendoza et Frind (1990) ont illustré qu'à partir d'une masse volumique 1,15 fois supérieure à celle de l'air, le phénomène de convection gravitaire du gaz en question n'était plus négligeable, et Johnson et Kreamer (1994) estiment cette même limite à 1,2 fois la masse volumique de l'air. Dans le cas de TCE à saturation dans l'air, ce rapport valant 1,27 ; **la convection gravitaire ne peut donc pas être négligée**, d'ailleurs les travaux de Cotel et al. (2011) l'ont bien mis en évidence.

Le gradient de masse volumique est dû au fait que, le TCE étant plus dense que l'air, quand celui-ci s'évapore dans l'air, la masse volumique du mélange air-TCE augmente, et est liée à la concentration en TCE dans le mélange. Thomson et al. (1997), ont proposé une formulation, que nous utiliserons dans cette étude, pour calculer la variation de cette masse volumique du mélange air-TCE :

$$\rho = C_{TCE} \left( 1 - \frac{M_{air}}{M_{TCE}} \right) + \rho_{air} \quad \text{I. 1}$$

avec  $\rho$  la masse volumique du mélange air-TCE,  $C_{TCE}$ , la concentration en TCE dans l'air,  $M_{air}$  et  $M_{TCE}$  la masse molaire de l'air pur et du TCE, respectivement, et  $\rho_{air}$  la masse volumique de l'air pur.

A partir de l'équation I. 1, la masse volumique du mélange air-TCE calculée varie dont de 1,2 à 1,53 kg.m<sup>-3</sup>, pour l'air pur (sans TCE) à la concentration maximale de TCE dans l'air, i.e., à saturation.

Patterson et Davis (2009), trouvent, à partir d'une étude expérimentale de terrain, que, quand le bâtiment est maintenu à pression atmosphérique, la diffusion est le phénomène dominant, mais dès que le bâtiment est en dépression (dépression testée de -12Pa dans leur étude), la convection domine, en particulier si le béton est fissuré.

### 3.3 Principaux modèles analytiques d'évaluation des concentrations en COV dans l'air ambiant

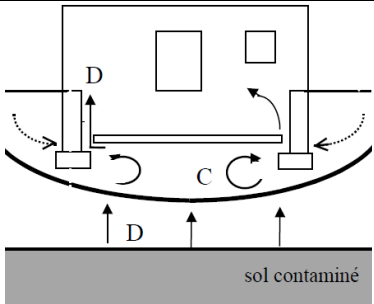
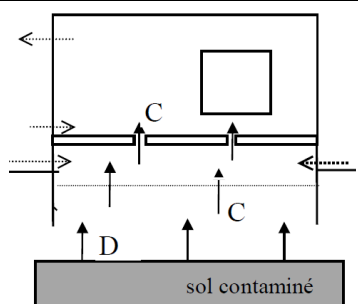
De nombreux modèles plus ou moins simplifiés proposent des estimations des flux et concentrations de polluants susceptibles de s'introduire dans l'air ambiant. Une liste et description succincte de ces modèles est disponible dans l'article de Turczynowicz et Robinson (2007). Il existe des modèles proposant des calculs à l'**état stationnaire** (voir les modèles de Little et al., 1992 ; Ferguson et al., 1995 ; Sanders et Talimcioglu, 1997 ; Park, 1999 ; Parker, 2003), ou **en régime instationnaire** (par exemple le « Behaviour Assessment Model » de Jury et al., 1993, 1984 et 1990 ; ou les modèles de Sanders et Stern, 1994 ; Labieniec et al., 1996 ; Lin et Hildemann, 1995 ; ou encore Jeng et al., 1996). Cependant, la littérature est également riche en articles récents mettant en **doute l'efficacité** de ces modèles (Fitzpatrick et Fitzgerald, 2002 ; Hers et al., 2002 et 2003 ; Tillman et Weaver, 2005), et dans leur rapport pour l'agence de l'Environnement du Royaume-Uni, Evans et al. (2002), qui ont passé en revue dix modèles de transport de vapeurs, ont conclu que pas un seul de ces modèles ne prenait en compte **suffisamment de paramètres** pour décrire de manière correcte le transfert des polluants gazeux depuis les sols jusqu'à l'air ambiant.

A l'heure actuelle, les modèles les plus utilisés sont ceux de **Johnson & Ettinger** (1991), particulièrement aux Etats-Unis (ou l'utilisation de ce modèle est même obligatoire pour toute étude de terrain contaminé), et **VOLASOIL** (Waitz et al., 1996), plus utilisé en Europe. Il s'agit de deux modèles qui prennent en compte des phénomènes de diffusion, de convection et d'advection du contaminant dans le sol et vers l'intérieur du bâtiment. Ces modèles utilisent les paramètres caractéristiques du polluant, du sol et du bâtiment ; notamment la constante d'Henry en présence d'eau, les teneurs en eau et en air, la porosité du matériau de construction, le coefficient de diffusion, le coefficient de partage sol/eau et la concentration initiale du sol.

Nous avons réalisé une étude comparative approfondie de ces modèles (présentée en annexe B-1), le Tableau I. 6 en est un récapitulatif.

**Tableau I. 6 : Récapitulatif de la comparaison entre les modèles de Johnson et Ettinger (J&E) et VOLASOIL.**

Modèles :	J&E	VOLASOIL
Auteurs :	Développé par EPA US. Johnson et Ettinger, 1991.	Développé par le RIVM. Waitz & al., 1996. Hollande. Intégré par le « Dutch commercial software Rise Human ». Développé afin de remédier aux limitations dans ce cas de figure du module de volatilisation du modèle CSOIL.
Utilisations :	Permet d'estimer le transport de substances contaminantes volatiles depuis le sol ou une nappe aquifère vers l'intérieur d'une habitation située à l'aplomb ou proche de la source	Permet l'évaluation des risques dans le cas de contamination du sol et de la nappe par des substances volatiles en tenant compte de la concentration de ces dernières à l'intérieur d'une habitation
Hypothèses :	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sol homogène</li> <li>• Pas de dégradation (biologique) ;</li> </ul>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pas d'autres sources ou puits de pollution (pas de sorption sur les</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Source de contaminant inexhaustible à une certaine profondeur de sol ;</li> </ul>

	matériaux du bâtiment par exemple)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pas de sorption des composés volatils dans la zone capillaire ouverte ;</li> <li>• Pas de transport latéral ou de lixiviation.</li> <li>• Une seule couche de sol insaturé.</li> </ul>
<b>Schématisation des flux :</b>		
<b>Phénomènes de transport considérés, et zones concernées :</b>	<u>Frange capillaire et ZNS</u> : diffusion dans l'air et l'eau du sol	<u>Frange capillaire</u> : convection et dispersion
	<u>Zone d'influence du bâtiment</u> : convection	<u>ZNS</u> : convection dans l'air du sol, et diffusion dans l'air et l'eau résiduelle du sol.
<b>Voie de transfert vers l'air intérieur :</b>	Transfert en priorité à travers les voies préférentielles : fissures entre dalle et parois du bâtiment, gaines de câbles, vide ordure...	Pas de prise en compte des voies de circulation préférentielle (uniquement transfert à travers plancher)
<b>« perméabilité de fissure »</b>	Modélisation d'un cylindre équivalent autour de la dalle de béton	Modélisation par des tuyaux verticaux
<b>Calcul de la concentration dans l'air intérieur :</b>	A l'aide d'un coefficient : $C_{building} = \alpha \cdot C_{source}$	En calculant d'abord la concentration dans le vide sanitaire.
<b>Perspectives d'amélioration :</b>	Développement (2004) d'un modèle prenant en compte les mélanges de polluants (NADL)	Développement par INERIS d'un modèle pour sols multicouches
<b>Appréciation :</b>		Plus simple et plus directe (selon l'INERIS).

Ces modèles mènent donc à des fortes incertitudes : ils ne prennent pas en compte suffisamment de paramètres de transfert, et sont basés sur de fortes hypothèses. En effet, à titre d'exemple, l'INERIS a réalisé une étude (Hulot et Gay, 2007) à partir de mesures sur site, où les chercheurs ont comparé les résultats des mesures de la concentration de différents polluants avec les prédictions des modèles VOLASOIL et J&E. Ils ont trouvé des résultats différents d'un facteur 10 à 100 entre les modèles, mais également entre les prédictions et les mesures ! Il est aujourd'hui difficile de choisir quel modèle utiliser face à un cas de pollution réel, car l'efficacité d'aucun n'a été prouvée. Ceci montre l'intérêt d'une étude fine afin de **développer un modèle plus solide** d'estimation des flux de COV allant du sol à l'air atmosphérique, ou ambiant ; en étudiant précisément les phénomènes entrant en jeu dans les milieux poreux concernés, et permettant de mieux faire ressortir quels modèles sont utilisables suivant le contexte étudié ...

*Dans notre étude, afin d'être sûrs de prendre en compte les bonnes équations et les bons paramètres, nous utiliserons une méthode de changements d'échelle afin de repartir de l'échelle microscopique à laquelle les équations de bases sont valables de manière certaine, pour remonter à l'échelle de nos prélèvements. Cette méthode est courante, mais complexe, nous rappelons donc le principe et présenterons un exemple détaillé dans le chapitre suivant.*

## CONCLUSION : BILAN BIBLIOGRAPHIQUE

Parmi les polluants organiques, le **contaminant** qui a été **sélectionné** pour cette étude est le trichloréthylène (TCE), du fait de l'universalité des cas de pollution au **TCE**, et de ses caractéristiques physico-chimiques classiques pour un DNAPL qui lui confère un comportement de "DNAPL moyen". D'autre part, sa toxicité relativement plus faible, comparée à certains autres COV, rend possible sa manipulation moyennant quelques précautions pouvant aisément être mises en place (protection de l'expérimentateur par blouse et gants en nitriles, hotte aspirante ...).

L'analyse des moyens expérimentaux existant a permis le **choix de notre dispositif expérimental** : il apparaît que le dispositif **colonne** est bien adapté à notre étude. Notre colonne sera en verre, matériau souvent utilisé pour son bon comportement au contact avec les solvants, et qui nous permettra le contrôle visuel de la mise en place des expériences et de leur évolution dans le temps. La validation de ce dispositif expérimental, et les techniques d'analyse associées seront présentées au chapitre III.

L'**étude** de la diffusion en milieu poreux, couplée aux autres phénomènes de transfert entre phases, et en particulier dans le **béton**, matériau hétérogène étudié presque uniquement en génie civil, semble être **particulièrement intéressante**, car peu **étudiée**, mais également très **compliquée** à mettre en place, du point de vue expérimental. Nous devons donc mettre en place des dispositifs expérimentaux adaptés à l'étude des transferts de gaz agressif à travers un milieu consolidé. La réalisation de **duplicats** des essais permettra de vérifier la maîtrise des conditions expérimentales. Ceci sera développé dans les chapitres suivants.

Comme c'est souvent le cas, le **milieu** que nous avons choisi pour représenter le sol est un **sable moyen** et pauvre en matière organique. Bien que la technique d'analyse la plus fréquemment utilisée soit le prélèvement et l'utilisation d'un GC/FID, pour des raisons de disponibilité et de sensibilité, nous utiliserons un **GC/ECD** (ayant une limite 100 fois plus faible que les GC/FID, selon le constructeur). Le protocole spécifique développé dans cette étude sera présenté au chapitre III.

*Dans la description et la modélisation des différents phénomènes entrant en compte dans les transferts à travers le milieu poreux comme le sable et le béton tels qu'ils vont être traités dans les parties suivantes, il est important de bien préciser les outils théoriques et modèles mathématiques utilisés. C'est ce qui fait l'objet du chapitre suivant.*





**CHAPITRE II :**

**ELEMENTS THEORIQUES  
SUR LES TRANSFERTS  
EN MILIEU POREUX**



## 1 GENERALITES SUR LES TRANSFERTS EN MILIEUX POREUX

Dans notre étude, les milieux poreux étudiés sont le sable et le béton dont nous décrirons les particularités dans les chapitres II et III. Nous présentons ici les définitions principales et lois de transfert qui seront utilisées.

### 1.1 Définitions des termes employés

Un « milieu poreux » est défini comme un solide (matrice) de forme complexe délimitant et englobant un **réseau discontinu de vides**, appelés **pores**, l'ensemble des vides correspond à la porosité du milieu. Ces vides peuvent communiquer entre eux et contenir une ou plusieurs phases fluides (air, eau, ou polluant par exemple) pouvant s'écouler et éventuellement échanger entre elles et/ou avec le solide de la matière et/ou de l'énergie.

Les phénomènes qui se déroulent dans les milieux poreux dépendent de la géométrie de la matrice, celle-ci est donc caractérisée par un certain nombre de grandeurs moyennes, géométriques ou statistiques :

- **La porosité** ( $\varepsilon$ ) se définit comme le rapport du volume des vides au volume apparent du milieu poreux. Nous distinguons, comme sur la Fig.II. 1 :

- la *porosité totale* qui tient compte des cavités occluses au sein du solide (pores fermés) :

$$\varepsilon_t = \frac{\text{volume des pores}}{\text{volume de l'échantillon}} \quad \text{II. 1}$$

- la *porosité accessible* ou espace poreux connecté à travers lequel s'effectue l'écoulement des masses fluides, aussi appelée « porosité à l'eau » :

$$\varepsilon = \frac{\text{volume des pores accessibles}}{\text{volume de l'échantillon}} \quad \text{II. 2}$$

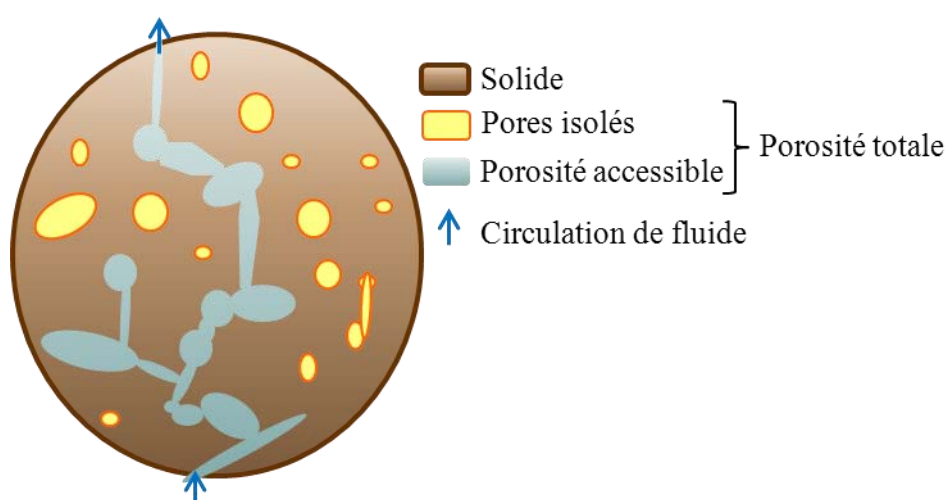


Fig.II. 1 : Définition des porosités.

- L'effet de la **tortuosité** ( $\tau$ ) est lié au chemin relatif parcouru par les molécules du fluide lorsqu'elles traversent le milieu. Plus la valeur de la tortuosité est élevée, plus la circulation des fluides est gênée.

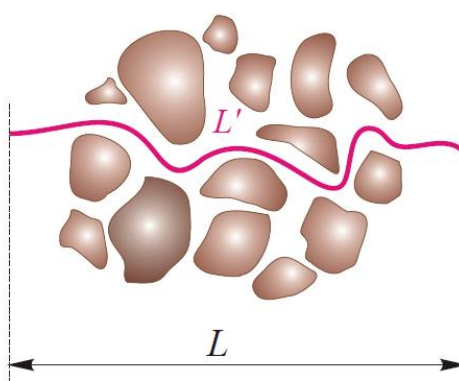


Fig.II. 2 : Définition de la tortuosité.

La tortuosité (ou « coefficient de tortuosité ») influe directement sur la diffusion moléculaire des espèces en présence dans les pores, elle peut donc également être retrouvée dans diverses relations entre les coefficients de diffusion en milieu libre (sans milieu poreux) et les coefficients de diffusion effectifs dans le milieu poreux considéré (cf. éq. II.4).

- La **surface spécifique** correspond à la surface accessible, rapportée à l'unité de masse (unité  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ). C'est la surface de l'interface solide-espace poral, i.e., de la surface des parois des pores pouvant avoir des échanges avec la phase fluide.

- La **perméabilité** ( $k$ , en  $\text{m}^2$ ) est un autre paramètre utilisé pour caractériser les milieux, elle correspond à la capacité du milieu à se laisser traverser par des fluides (liquide ou gaz). Nous la retrouvons dans la loi de Darcy (équation II.6).

## 1.2 Lois de transfert et principales équations

Les principaux phénomènes de transfert pouvant avoir lieu dans le problème que nous allons étudier sont : la diffusion, l'advection ou la convection, et la sorption. Nous présentons ici succinctement ces phénomènes et les équations associées, que nous expliquerons, et dont nous vérifierons l'applicabilité dans nos milieux aux prochains chapitres.

### 1.2.1 La diffusion

La diffusion provient de **l'agitation naturelle des molécules**, indépendamment de tout mouvement global du fluide les contenant, et est gouvernée par les gradients de concentration. Plus précisément, dans un fluide au repos, le mouvement brownien "agite" les particules dans toutes les directions de l'espace. Si la répartition d'une substance présente dans ce fluide n'est pas spatialement homogène, les points ayant une concentration élevée "envoient" en moyenne plus de particules dans toutes les directions que les points ayant une concentration faible. Il en résulte un transport de particules des zones où elles sont concentrées vers celles où elles le sont moins, tendant, à terme vers un état d'équilibre, où la concentration est homogène. De manière simplifiée, la diffusion est généralement décrite par la loi de **Fick, à l'échelle microscopique** :

$$\mathbf{j} = -D\nabla c \quad \text{II.3}$$

où  $j$ , est le flux de matière ( $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ),  $c$  la concentration ( $\text{g.m}^{-3}$ ), et  $D$  est le coefficient de diffusion ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ). Le lecteur peut se référer à la littérature pour une théorie plus élaborée de la diffusion (Taylor & Krishna, 1993).

Dans un milieu poreux, tout le volume d'étude n'est pas disponible pour le transport, le flux diffusif est donc proportionnel au gradient de concentration multiplié par la fraction du volume disponible ; et le volume disponible correspond à la porosité ( $\varepsilon$ ). De plus, les chemins empruntés par les molécules ne sont pas des lignes droites, il faut prendre en compte la tortuosité du milieu ( $\tau$ ). Ainsi, le coefficient de diffusion dans le milieu poreux est qualifié de « **coefficient effectif** » ( $D_{\text{eff}}$ ), et prend en compte la géométrie du milieu. Il peut s'écrire, en monophasique et en l'absence de convection :

$$D_{\text{eff}} = \varepsilon \frac{D^0}{\tau} \quad \text{II.4}$$

où  $D^0$  est le coefficient de diffusion en milieu libre ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ).

Ainsi, le flux de diffusion macroscopique en milieu poreux s'écrit :

$$\mathbf{J} = -\mathbf{D}_{\text{eff}} \nabla C \quad \text{II. 5}$$

où  $C$  est la concentration moyenne intrinsèque du constituant considéré dans la phase fluide.

### 1.2.2 L'advection et la dispersion

L'advection est définie comme l'entraînement des particules dans le **mouvement global du fluide** qui se déplace. Ce phénomène est donc lié à la vitesse locale et peut être gouverné par la gravité (on parle alors de convection), les forces capillaires et les gradients de pression.

La vitesse de filtration du fluide ( $\mathbf{V}$ ,  $\text{m.s}^{-1}$ , définie comme la vitesse moyenne sur la totalité d'un élément de volume du milieu poreux, et donc différente de la vitesse intrinsèque des particules fluides), aussi appelée vitesse de **Darcy**, est généralement décrite par la loi du même nom, qui est une loi macroscopique :

$$\mathbf{V} = -\frac{\mathbf{K}}{\mu} \cdot (\nabla P - \rho \mathbf{g}) \quad \text{II. 6}$$

où  $\mathbf{K}$  est la perméabilité du milieu ( $\text{m}^2$ ),  $\mu$  la viscosité dynamique du fluide ( $\text{Pa.s}$ ),  $P$  la pression moyenne intrinsèque de la phase fluide ( $\text{Pa}$ ),  $\rho$  la masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ ), et  $\mathbf{g}$  l'accélération de la pesanteur ( $\text{m.s}^{-2}$ ).

Cette loi, initialement empirique, a été démontrée par des techniques de changement d'échelles (cf partie 3 de ce chapitre), et correspond au changement d'échelle à partir des équations de Stokes, donc dans la limite de très faible nombre de Reynolds. Certains mécanismes ne sont pas pris en compte, et cette loi a été complétée par Brinkman en 1947 (équation II.7, meilleure description locale, surtout au niveau des bords) et Forchheimer (équation II.8, prise en compte de termes d'inertie) :

$$\beta \nabla^2 \mathbf{V} + \frac{\eta}{\mathbf{K}} \mathbf{V} = -(\nabla P - \rho \mathbf{g}) \quad \text{II. 7}$$

où  $\beta$  est la viscosité effective.

$$\nabla P - \rho \mathbf{g} = -\frac{\mu}{\mathbf{K}} \mathbf{V} - \frac{\rho}{\mathbf{K}_1} \|\mathbf{V}\| \mathbf{V} \quad \text{II. 8}$$

où  $\mathbf{K}_1$  est la « perméabilité d'inertie »,  $\eta$ , la viscosité cinématique et  $\mu$ , la viscosité dynamique.

Quand un fluide est en mouvement à l'échelle macroscopique, à l'échelle du réseau poral, la diversité de la taille des pores crée des hétérogénéités spatiales des vitesses, et des déviations locales : c'est ce qui est appelé « **dispersion cinématique** ». Les mécanismes de diffusion et de dispersion cinématique peuvent être regroupés sous le terme de « dispersion

hydrodynamique », ou tout simplement dispersion. Dans le cas d'un milieu isotrope et d'un écoulement monodimensionnel, l'écriture du tenseur de dispersion s'écrit (Bear, 1972) :

$$\mathbf{D}' = \frac{1}{\tau} \mathbf{D}^0 + \alpha_L \mathbf{V} \quad \text{II. 9}$$

où  $\tau$  est la tortuosité du milieu,  $D^0$  est le coefficient de diffusion en milieu libre ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $\alpha_L$  est la dispersivité longitudinale du milieu (en m).

En milieux poreux homogène et à l'échelle d'une colonne, la dispersivité longitudinale est de l'ordre du diamètre moyen de grain.

### 1.2.3 La sorption

La sorption correspond à la **rétenion sur la phase solide du milieu poreux**. Ce terme regroupe l'ensemble des mécanismes réversibles qui engendrent le transfert d'une espèce (cf. Fig.II. 3), quelle que soit sa phase, vers la matrice solide. Parmi ces mécanismes, se distinguent :

- i) l'adsorption de l'espèce à la surface des particules solides (immobilisation d'un ion ou d'une molécule à l'interface), avec le cas particulier où il y a échange ou remplacement d'une espèce fixée par une autre ;
- ii) l'absorption de l'espèce à l'intérieur des particules (mécanisme de diffusion dans un solide, accumulation à l'intérieur de microorganismes, etc.) : absorption qui nécessite la fixation mais aussi la transformation physico-chimique des molécules, avec aussi le cas particulier d'un échange ou du remplacement d'une espèce présente à l'intérieur des particules solides, c'est un phénomène volumique ;
- iii) la précipitation de surface : l'attraction des ions ou molécules vers la phase solide entraîne une augmentation locale de la concentration au-delà de la teneur maximale possible dans le fluide, menant alors à une précipitation des composés à la surface des grains, alors même que la teneur maximale n'est pas globalement atteinte dans l'ensemble de la solution.

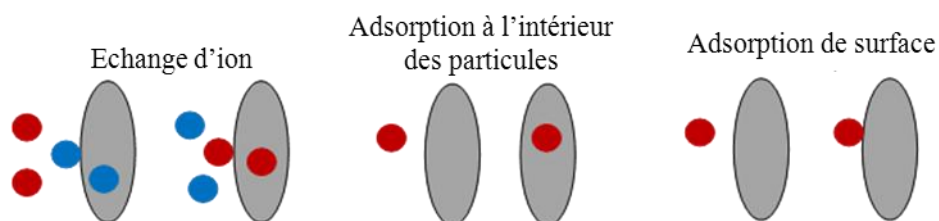


Fig.II. 3 : Mécanismes de sorption.

Nous ne considérerons dans notre étude que l'adsorption à la surface des particules solides, mécanisme dominant dans les milieux considérés et pour les espèces chimiques étudiées.

A l'équilibre, la rétention sur les grains du milieu poreux est généralement décrite par l'intermédiaire d'une fonction dépendant de la température, reliant la teneur du composé, dans la phase  $x$  ( $\omega_{ix}$ ), à la concentration du composé sorbée ( $C_{adi}$ ), appelée « **isotherme de sorption** » :  $\omega_{ix} = f(\omega_{adi})$ .

Trois types d'isothermes sont principalement utilisés (cf. Fig.I. 9) :

- i) linéaire :  $\omega_{ix} = Kd_{xi} \cdot C_{adi}$ ,  
où  $Kd_{xi}$  est le coefficient de partage du composé  $i$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ) ;
- ii) non linéaire de Freundlich :  $\omega_{ix} = Kd_{xi} \cdot \omega_{adi}^{1/n}$ ,  
où  $n$  est le degré de non linéarité ( $>0$ ) ;
- iii) non linéaire de Langmuir :  $\omega_{ix} = \omega_{adi}^{sat} \frac{Kd'_x \cdot \omega_{adi}}{1 + Kd'_x \cdot \omega_{adi}}$   
où  $\omega_{adi}^{sat}$  est la fraction massique maximale adsorbée, et  $Kd'_{xi}$ , la constante d'affinité de Langmuir ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

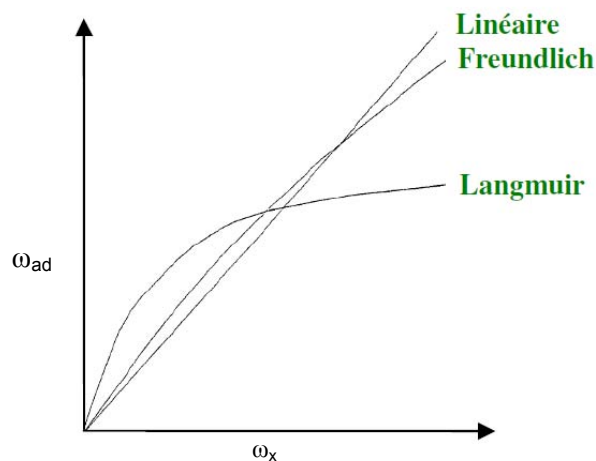


Fig.I. 9: Principales isothermes de sorptions (d'après Cotel, 2008).

Nous verrons dans les chapitres suivants quelle isotherme décrit le mieux les phénomènes de sorption observés dans nos milieux poreux.

Notons qu'une autre notation est parfois retrouvée dans la littérature (Plumb et Whitaker, 1990, par exemple) pour définir le coefficient de sorption : le terme parfois utilisé de



« coefficient d'équilibre », noté  $K_{eq}$  (m), et qui est défini comme le rapport des coefficients de taux d'adsorption  $k_I$  et de désorption  $k_{-I}$ , à l'équilibre :

$$K_{eq} = \frac{k_I}{k_{-I}} \quad \text{II. 10}$$

### 1.3 Nombres adimensionnels

Dans ce manuscrit, nous serons amenés à utiliser certaines grandeurs adimensionnelles permettant de décrire une caractéristique physique sans dimension ni unité explicite d'expression. Ces nombres adimensionnels permettent de comparer des phénomènes, même si ceux-ci ont lieu à des échelles ou dans des conditions différentes.

En particulier, nous utiliserons le nombre de Péclet ( $Pe$ , éq. II. 11) et le nombre de Reynolds ( $Re$ , éq. II. 12) qui décrivent les transferts et les écoulements.

$$Pe = \frac{L V}{D} \quad \text{II. 11}$$

où  $L$  est la longueur du milieu poreux dans le sens du transfert ou « longueur caractéristique » (m).

Ainsi, le nombre de Péclet représente le rapport entre le transfert par convection et le transfert par diffusion. S'il est supérieur à 1, la convection est le phénomène dominant le transfert, s'il est inférieur à 1 c'est la diffusion.

Le nombre de Reynolds caractérise un écoulement, en particulier la nature de son régime (laminaire, transitoire, turbulent), il a été défini en 1883 par Osborne Reynolds :

$$Re = \frac{\rho L V}{\mu} \quad \text{II. 12}$$

En fonction des nombres de Reynolds croissants nous distinguons quatre régimes principaux, régime de Stokes, régime laminaire, régime transitoire, régime turbulent.

D'autres nombres adimensionnels seront définis au fil des chapitres, si besoin.

*Maintenant que les phénomènes de transferts et leurs caractéristiques en milieu poreux ont été rappelés, nous pouvons nous intéresser à l'obtention des différents paramètres intervenant dans ces lois, dont la définition est issue de la mise en place d'équations valables à l'échelle macroscopique, par changement d'échelle. Cette démarche est particulièrement importante pour une caractérisation correcte des transferts en milieu poreux, en particulier pour des milieux complexes comme le béton.*

---

## 2 METHODE DU CHANGEMENT D'ECHELLE

---

### 2.1 Le volume élémentaire représentatif

La prise en compte des effets d'hétérogénéité soulève de nombreux problèmes souvent non résolus quand le niveau de description utilisé dans le modèle est trop grand (par exemple si le maillage d'un modèle numérique est plus large que les hétérogénéités). Dans un milieu poreux donné, les équations de bilan permettent de décrire les processus de transport dans les pores, mais pour un très grand nombre de pores, cette description détaillée est souvent impraticable (temps de calculs trop longs par exemple). Il est donc nécessaire d'effectuer un changement d'échelle pour passer de l'échelle du pore à une échelle plus grande où la description se fait sur un certain volume du milieu poreux, incluant un certain nombre de pores. Pour décrire le transport à une échelle plus importante, il convient donc de définir le **volume élémentaire représentatif** du milieu poreux (VER, cf. Fig.II. 4), dans lequel les grandeurs physiques définies localement sont ensuite moyennées spatialement. La taille du VER, de dimension caractéristique  $l$ , doit être suffisamment grande pour éliminer les fluctuations locales de ces paramètres, mais assez petite pour permettre la séparation d'échelle avec le système entier, et satisfaire :  $d \ll l \ll L$ . Lorsque les propriétés locales, définies sur le VER, sont indépendantes de la position de celui-ci au sein de l'échantillon poreux, le milieu est dit homogène, à l'échelle macroscopique. L'échelle **macroscopique**, est ici celle compatible avec notre capacité à mesurer, et à observer, les phénomènes ; c'est donc notre **échelle expérimentale** en laboratoire. A cette échelle, le milieu poreux réel peut être représenté par un milieu poreux fictif où chaque phase présente est modélisée comme un continuum remplissant le système dans son entier.

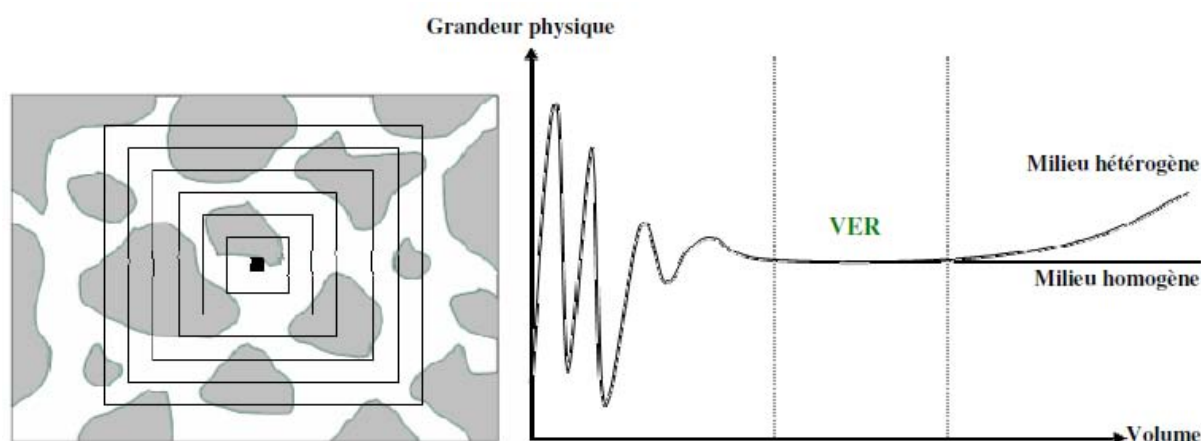


Fig.II. 4: Concept de VER (Cotel, 2008).

La technique de changement d'échelle par prise de moyenne volumique (ou intégration sur le VER) des équations à l'échelle microscopique permet d'obtenir des équations macroscopiques qui sont valides pour des variables moyennes, appelées « **variables macroscopiques** » (Whitaker, 1999). Avec l'introduction du niveau de description macroscopique, la connaissance détaillée des interfaces microscopiques n'est plus nécessaire, mais les effets de la configuration de ces interfaces sont toujours présents dans les expressions permettant de calculer les coefficients de transport macroscopiques (tenseurs de perméabilité ou de diffusivité effective, etc...).

A noter que, suivant le niveau de complexité ou la structure du milieu étudié, nous pouvons être amenés à effectuer plusieurs changements d'échelle successifs, les modèles moyennés obtenus permettant une description à des échelles intermédiaires, différentes de l'échelle macroscopique classique. Le béton, par exemple, peut être décrit avec au moins une échelle intermédiaire entre celle des pores et celle macroscopique, celle des granulats, qui peut être qualifiée d'échelle mésoscopique (cf. chap VI).

## 2.2 La prise de moyenne volumique, base théorique

Plusieurs méthodes de changement d'échelle sont proposées dans la littérature, les plus communes sont l'approche stochastique (Matheron, 1965 ; Gelhar, 1984 ; Dagan 1979 et 1990), la théorie de l'homogénéisation (Bensoussan et al., 1978 ; Sanchez-Palencia, 1980), l'approche variationnelle (Rubinstein et Torquato, 1989), et la prise de moyenne volumique (Whitaker, 1967 et 1999; Marle, 1967), technique que nous avons retenue ici, car elle est, entre autres, exempte, dans l'absolu, d'hypothèses constitutives quant à la microgéométrie du milieu, et confère aux variables macroscopiques une signification opérationnelle au sens des expériences de laboratoire. L'importance de ce dernier point a été soulignée entre autres par Baveye et Sposito (1984) et Cushman (1984).

La prise de moyenne volumique est un procédé qui permet :

- i) d'obtenir la représentation macroscopique d'un processus à partir de sa représentation microscopique,
- ii) de calculer les coefficients (ou variables constitutives) caractérisant le processus du point de vue macroscopique (coefficients « effectifs ») en **incluant les effets des grandeurs microscopiques** pertinentes.

En fait, le changement d'échelle sert à obtenir des équations décrivant des variables (concentrations et vitesses moyennes dans notre cas) définies comme moyennes sur un certain volume. En s'appuyant sur une séparation des échelles de temps et d'espaces : celles à l'échelle microscopique et celles à l'échelle macroscopique ; nous pouvons simplifier la résolution d'un problème couplé micro-macro faisant intervenir les variables macroscopiques et les variables microscopiques définies comme déviations aux grandeurs moyennes, et basé sur les **équations de conservation** originales et moyennées. Les **problèmes de fermetures** consistent alors à introduire des relations entre ces deux familles de variables.

Pour un volume  $\mathcal{V}$  sur lequel les équations seront moyennées, i.e., intégrées, nous pouvons définir deux types de moyennes : pour toute quantité  $\psi_\alpha$  associée à une phase  $\alpha$ , la « **moyenne superficielle** »,  $\langle \psi_\alpha \rangle$ , est définie comme :

$$\langle \psi_\alpha \rangle = \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{V_\alpha} \psi_\alpha dV \quad \text{II. 13}$$

tandis que la **moyenne intrinsèque**,  $\langle \psi_\alpha \rangle^\alpha$ , est :

$$\langle \psi_\alpha \rangle^\alpha = \frac{1}{V_\alpha} \int_{V_\alpha} \psi_\alpha dV \quad \text{II. 14}$$

Ici nous utiliserons  $V_\alpha$ , qui représente le volume occupé par la phase  $\alpha$ . La moyenne superficielle et la moyenne intrinsèque sont reliées par la relation suivante :

$$\langle \psi_\alpha \rangle = \varepsilon_\alpha \langle \psi_\alpha \rangle^\alpha \quad \text{II. 15}$$

où  $\varepsilon_\alpha$  est la fraction du volume contenant la phase  $\alpha$ , autrement dit la porosité à la phase  $\alpha$ , définie comme :  $\varepsilon_\alpha = \frac{V_\alpha}{\mathcal{V}}$ , et la somme des fractions volumiques des deux phases satisfaisant :  $\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta = 1$ , dans le cas où il n'y a que deux phases dans le milieu poreux, incluant la phase solide.

Le travail de prise de moyenne volumique consiste à **intégrer les équations** du modèle microscopique et à décomposer les variables microscopiques locales en la somme de la valeur moyenne et d'une déviation spatiale, de la façon suivante :

$$\langle \psi_\alpha \rangle = \langle \psi_\alpha \rangle^\alpha + \tilde{\psi}_\alpha \quad \text{II. 16}$$

L'introduction de la **déviati on spatiale**,  $\tilde{\psi}_\alpha$ , dans les équations de conservation écrites à l'échelle du pore, permet d'obtenir un système d'équations pour les variables macroscopiques

moyennes et un système d'équations pour les déviations spatiales. La résolution approchée de ce système couplé est obtenue sous la forme d'un problème de fermeture, permettant de relier les différentes variables aux différentes échelles.

Nous utilisons le théorème de la **prise de moyenne spatiale**, afin de pouvoir dériver les équations différentielles gouvernant les transferts. Ce théorème s'écrit, pour toute quantité scalaire  $\varphi_\alpha$  associé à la phase  $\alpha$  :

$$\langle \nabla \psi_\alpha \rangle = \nabla \langle \psi_\alpha \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{\alpha\gamma}} \mathbf{n}_{\alpha\gamma} \psi_\alpha dA \quad \text{II. 17}$$

Une équation similaire peut être écrite pour toute propriété de fluide associée à la phase  $\alpha$ . Notons que l'aire intégrée dans l'équation II. 17 implique un vecteur unitaire ( $n_{\alpha\gamma}$ ) de la phase  $\alpha$  à  $\gamma$ .

Après avoir effectué la prise de moyenne volumique sur les valeurs microscopiques originales du problème, et résolu les problèmes de fermeture associés, la forme finale des équations de transport au point considéré du domaine d'étude contient des variables macroscopiques définies comme moyennes locales **sur un volume défini du milieu poreux** (VER) autour du point considéré.

*Cette méthode de prise de moyenne volumique va être appliquée aux équations de transport nécessaires à notre étude.*

### 3 APPLICATION DU CHANGEMENT D'ECHELLE A UN MILIEU POREUX MODELE

Nous allons donc aborder l'étude des propriétés locales des écoulements, en commençant par détailler la mise en place des équations bilans fondamentales, puis nous décrirons les équations adaptées à notre problème, à l'échelle du pore.

#### 3.1 Equations à l'échelle microscopique

##### 3.1.1 Equations de conservation de base

En faisant l'hypothèse d'**équilibre local** (i.e., que l'équilibre thermodynamique est localement vérifié : paramètres intensifs homogènes et constants à cet endroit), nous rappelons les équations de bilan qui traduisent l'évolution de la vitesse et des concentrations du système, en faisant, à l'échelle du pore, l'hypothèse des milieux continus. La mise en place de ces équations est rappelée en annexe B-3.

A l'échelle du pore, avec l'hypothèse des milieux continus pour les fluides en présence, les bilans se traduisent par les équations classiques de la cinétique et la dynamique des fluides :

Conservation de la masse totale (équation de continuité) :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad \text{II. 18}$$

Conservation de la quantité de mouvement pour un fluide newtonien incompressible : équation de Navier-Stokes :

$$\frac{d(\rho \mathbf{v})}{dt} = -\vec{\nabla} p + \sum_{i=1}^N \rho_i \mathbf{F}_i + \mu \nabla^2 \mathbf{v} \quad \text{II. 19}$$

où  $\vec{F}_i$  est la force extérieure massique exercée sur chaque constituant  $i$ .

### 3.1.2 Equations de transports dans le cas multiconstituants, à l'échelle du pore

Dans notre travail, nous supposons que l'échelle **microscopique** est celle où les équations classiques de la mécanique des **milieux continus** s'appliquent. Plusieurs approches sont proposées dans la littérature pour décrire le problème de convection/diffusion, notamment pour un système multiconstituant. Rigoureusement, les équations de Maxwell-Stefan (Taylor et Krishna, 1993) sont plus précises, cependant, elles peuvent être écrites dans le cas où le flux est dominé par les gradients de potentiel chimique (Quintard et al., 2006) comme

$$0 = -\frac{x_{i\alpha}}{RT} \nabla \mu_{i\alpha} + \sum_{j=1(j \neq i)}^N \frac{x_{i\alpha} x_{j\alpha} (\mathbf{v}_{j\alpha} - \mathbf{v}_{i\alpha})}{\mathcal{D}_{ij}} \quad \text{II. 20}$$

qui permet d'écrire le flux de diffusion pour un constituant comme une « loi de Fick généralisée ». Nous adopterons cette formulation par la suite. Cependant, pour des systèmes non isothermes, un gradient de température apparaît dans les équations de Maxwell-Stefan. Ceci induit un couplage complexe entre transport de masse et transfert thermique, appelé thermodiffusion. Ce phénomène pourrait être important près de la surface du sol où les oscillations diurnes et saisonnières de température influencent le transport dans les couches superficielles du sol et les échanges avec l'atmosphère. Néanmoins, nous négligerons ce phénomène par la suite. D'autre part, les équations II.18 et II.19 sont valables quand les collisions molécule-molécule sont bien plus fréquentes que les collisions molécule-paroi du pore, c'est bien le cas dans un milieu comme notre sable.

Nous avons choisi, par souci de clarté, de détailler les opérations du changement d'échelle pour un cas simplifié, où sorption et autres échanges interphases sont négligés (« Cas 0 »). Puis nous précisons les effets de la prise en compte des phénomènes d'échanges multiphasiques pour les cas « sable sec » et « sable humide ».

#### • Cas 0 : convection-diffusion simple – milieu inerte

Dans un milieu poreux, à l'échelle du pore, pour un mélange à N constituants, et deux phases notées  $\alpha$  (*fluide, liquide ou gaz*) et  $\beta$  (*solide*), en négligeant les phénomènes de sorption, ainsi que les réactions de dégradation, le transport de chacun des constituants est régi par la loi de Fick généralisée (conservation des espèces):

$$\frac{\partial(\rho_\alpha \omega_{i\alpha})}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \rho_\alpha \omega_{i\alpha} \mathbf{v}_\alpha - \sum_{j=1}^{N-1} \rho_\alpha \mathbf{D}_{ij} \nabla \omega_{i\alpha} \right) = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N-1 \quad \text{II. 21}$$



où la présence d'une interface  $\alpha\text{-}\beta$ , rigide, dans le milieu se traduit par une condition aux limites :

$$-\sum_{j=1}^{N-1} \rho_{\alpha} \cdot \nabla \omega_{j\alpha} = 0 \quad \text{sur } A_{\alpha\beta} \quad \text{II. 22}$$

où  $\omega_{i\alpha}$  est la fraction molaire en constituant  $i$  dans la phase  $\alpha$ , qui est le rapport entre le nombre de moles de molécule du constituant sur le nombre total de moles dans la phase ; et  $\mathbf{v}_{\alpha}$  est la vitesse massique moyenne, définie par :

$$\mathbf{v}_{\alpha} = \sum_{i=1}^N \omega_{i\alpha} \mathbf{v}_{i\alpha} \quad \text{II. 23}$$

Nous avons utilisé ici l'expression pour le flux de diffusion du constituant  $i$

$$\mathbf{j}_i = -\sum_{j=1}^{N-1} \rho_{\alpha} \mathbf{D}_{ij} \nabla \omega_{j\alpha} \quad \text{II. 24}$$

qui est appelée **loi de Fick généralisée**. Il est nécessaire de résoudre simultanément tous les bilans d'espèces, étant donné que le flux d'un constituant dépend du flux des autres constituants. Mais notons que seuls  $N-1$  bilans sont nécessaires (seulement  $N-1$  équations de diffusion indépendantes) en sus du bilan de masse total, la fraction massique du dernier constituant pouvant être déduite des précédentes ( $\omega_n = 1 - \sum_{i=1}^{N-1} \omega_i$ ).

Les **coefficients de diffusion massique**  $D_{ij}$  de la loi de Fick généralisée sont définis par écriture matricielle, (cf. Quintard et al., 2006 b) en fonction des coefficients de diffusion binaires  $\mathcal{D}_{ij}$ , des coefficients d'activité, et des fractions massiques et molaires.

Donc finalement, les  $N$  équations de bilan de masse peuvent être exprimées comme :

$$\frac{\partial(\rho_{\alpha} \omega_{i\alpha})}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \rho_{\alpha} \omega_{i\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} - \sum_{j=1}^{N-1} \rho_{\alpha} \mathbf{D}_{ij} \nabla \omega_{j\alpha} \right) = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N-1 \quad \text{II. 25}$$

$$\frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial t} (\rho_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}) = 0 \quad \text{II. 26}$$

Et pour conditions limites, à l'interface  $(\alpha\text{-}\beta)$ , nous avons:

$$\text{CL1 : } -\sum_{j=1}^{N-1} \rho_{\alpha} \cdot \nabla \omega_{j\alpha} = 0 \quad \text{sur } A_{\alpha\beta} \quad \text{II. 27}$$

$$\text{CL2 : } \mathbf{n}_{\alpha\beta} \cdot (\rho_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}) = 0 \quad \text{sur } A_{\alpha\beta} \quad \text{II. 28}$$

Les équations II. 27 et II. 28, seront utilisées comme équations de départ pour le développement du changement d'échelle par prise de moyenne volumique.

### • Cas 1 : Milieu sec avec sorption

Les équations applicables au cas 1 sont presque les mêmes que celles du cas 0, en prenant en compte les quelques modifications décrites ici, et en considérant, pour ce cas, que la phase fluide est gazeuse, notée  $\alpha$  et la phase solide, notée ici  $\gamma$  (donc en remplaçant les indices  $\beta$  du cas 0 par  $\gamma$ ), comme illustré par la Fig.II. 5.

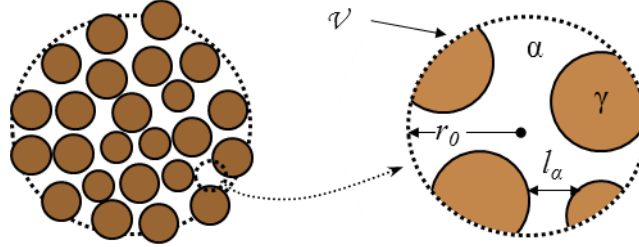


Fig.II. 5 : Schéma d'un milieu poreux sec (sable par exemple), et de son VER ( $\mathcal{V}$ )

Nous prenons maintenant en compte les phénomènes de sorption. Comme nous l'avons vu, dans le sable sec, la sorption peut être décrite par une isotherme linéaire.

En prenant en compte les phénomènes de sorption, la condition limite II. 27, devient :

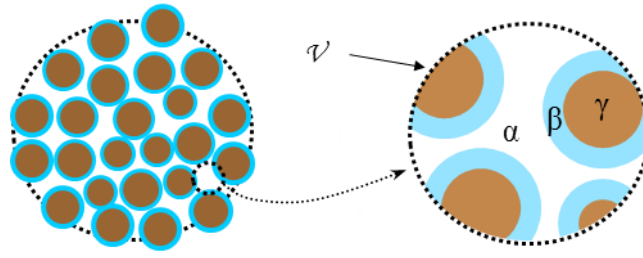
$$\text{CL :} \quad -\mathbf{n}_{\alpha\gamma} \cdot \sum_{j=1}^{N-1} \rho_{\alpha} \mathbf{D}_{ij} \nabla \omega_{j\alpha} = \frac{\partial \rho_{\alpha} \omega_{adi}}{\partial t} \quad \text{sur } A_{\alpha\gamma} \quad \text{II. 29}$$

où  $\omega_{adi}$  est la fraction massique de constituant  $i$  adsorbé sur la surface  $A_{\alpha\gamma}$ , encore appelée fraction massique surfacique ; elle est liée à la fraction massique de façon linéaire (dans notre cas), par le coefficient de sorption sur la phase  $\gamma$ ,  $\mathcal{K}_{eq\ i\gamma}$  :

$$\omega_{adi} = \mathcal{K}_{eq\ i\gamma} \omega_i \quad \text{II. 30}$$

### • Cas 2 : Milieu humide

Dans un milieu contenant de l'eau, par exemple un sable à saturation résiduelle en humidité (HR=13%), une troisième phase intervient : la phase aqueuse  $\beta$ . Cette phase est immobile, et se situe, comme sur la Fig.II. 6, autour des grains de sable.


 Fig.II. 6 : Schéma d'un sable à saturation résiduelle, et de son VER ( $\mathcal{V}$ )

Il a été démontré (Kim et al., 2001), qu'à partir d'une saturation en eau de 3%, toute la surface des grains de sable (sable correspondant à celui de notre étude) est recouverte d'une couche d'eau continue, ce qui empêche tout contact direct entre la phase gazeuse et la phase solide. Il n'y a donc pas de phénomène de sorption directe de la phase gazeuse sur le milieu poreux, mais la sorption a lieu par l'intermédiaire de la phase aqueuse. Par contre, la présence de la phase  $\beta$  engendre des phénomènes d'échanges entre la phase gazeuse et aqueuse, que nous allons devoir décrire : un phénomène de rétention au niveau de l'interface, qui engendre un retard et que nous assimilerons à de la **sorption**, et un **phénomène d'échange**, qui engendre un terme puits/source.

Donc dans ce cas, deux équations sont nécessaires afin de décrire le transport d'un constituant  $i$  dans notre système multiphasique : une équation décrivant la convection/diffusion en phase gazeuse, avec ses échanges avec la phase aqueuse, et une équation décrivant la diffusion en phase aqueuse avec ses échanges avec les phases gazeuse et solide.

Les équations du transport, à l'échelle microscopique, s'écrivent, respectivement, pour la phase gazeuse II. 31: et la phase aqueuse II.33:

$$\frac{\partial(\rho_\alpha \omega_{i\alpha})}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \rho_\alpha \omega_{i\alpha} \mathbf{v}_\alpha - \sum_{j=1}^{N-1} \rho_\alpha \mathbf{D}_{ij} \nabla \omega_{i\alpha} \right) = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N-1 \quad \text{dans } V_\alpha \quad \text{II. 31a}$$

avec, à l'interphase  $\alpha$ - $\beta$ , considérée comme rigide :

$$\text{CL1 :} \quad \mathbf{n}_{\alpha\beta} \cdot \sum_{j=1}^{N-1} \rho_\alpha \mathbf{D}_{ij} \nabla \omega_{j\beta} - \mathbf{n}_{\alpha\beta} \cdot \sum_{j=1}^{N-1} \rho_\alpha \mathbf{D}_{ij} \nabla \omega_{j\alpha} = \frac{\partial \rho_\alpha \omega_{i\beta}}{\partial t} \quad \text{sur } A_{\alpha\beta} \quad \text{II. 31b}$$

(« adsorption » sur l'eau).

$$\text{CL2} \quad \omega_{i\alpha} = Kd_{i\alpha} c_{i\alpha\beta} \quad \text{sur } A_{\alpha\beta} \quad \text{II. 31c}$$

avec  $c_{i\alpha\beta}$  la concentration (en  $\text{kg.m}^{-3}$ ) sorbée sur la surface  $A_{\alpha\beta}$

(échange air-eau), où  $Kd_i$  est le coefficient de partage du constituant  $i$  entre la phase gazeuse et aqueuse.

$$\text{CL3} \quad \omega_{i\alpha} = \frac{Kd_{i\alpha}}{Kd_{i\beta}} \omega_{i\beta} \quad \text{sur } A_{\alpha\beta} \quad \text{II. 31d}$$

Nous retrouvons ici la définition du nombre de Henry, relation entre la fraction molaire en phase gazeuse et aqueuse :

$$H = \frac{Kd_{i\alpha}}{Kd_{i\beta}} \quad \text{II. 32}$$

$$\frac{\partial(\rho_\beta \omega_{i\beta})}{\partial t} - \nabla \cdot \left( \sum_{j=1}^{N-1} \rho_\beta \mathbf{D}_{ij\beta} \nabla \omega_{i\beta} \right) = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N-1 \quad \text{dans } V_\beta \quad \text{II.33 a}$$

$$\text{CL4} \quad -\mathbf{n}_{\beta\gamma} \cdot \sum_{j=1}^{N-1} \rho_\beta \mathbf{D}_{ij\beta} \nabla \omega_{j\beta} = \frac{\partial \rho_\beta \omega_{ad i\gamma}}{\partial t} \quad \text{sur } A_{\beta\gamma} \quad \text{II.33b}$$

(adsorption sur la phase solide).

## 3.2 Equations décrivant le transport à l'échelle de Darcy

### 3.2.1 Equation de quantité de mouvement

La masse volumique de notre mélange, sous phase gazeuse ou aqueuse, dépend de la composition du mélange, elle n'est donc pas constante. Ainsi l'équation de flux ne peut-être résolue que couplée aux  $N-1$  équations de transfert. Dans notre étude, seule la phase gazeuse est en mouvement.

Le changement d'échelle pour passer de l'échelle microscopique, i.e., de l'équation de Navier-Stokes et de continuité a déjà été étudié (Whitaker, 1986) et mène à l'équation de Darcy, de la forme :

$$\mathbf{V}_\alpha = -\frac{k_\alpha}{\mu_\alpha} \mathbf{K} (\nabla P - \rho \mathbf{g}) \quad \text{II. 34}$$

Avec  $\mathbf{V}_\alpha$ , la vitesse de Darcy ;  $\mu_\alpha$ , la viscosité de la phase  $\alpha$  ;  $k_\alpha$ , la perméabilité relative (supposée isotrope) du milieu à la phase  $\alpha$  ;  $\mathbf{K}$ , le tenseur de perméabilité du milieu poreux ou perméabilité intrinsèque ; et  $\mathbf{g}$ , l'accélération de la pesanteur.

Parmi les paramètres effectifs apparaît la perméabilité intrinsèque. Cette loi, d'origine empirique, est démontrée en partant de l'équation de Navier-Stokes (eq. II. 19) dans le cas monophasique, sous certaines hypothèses, i.e.,  $Re$  tendant vers zéro. Le tenseur de perméabilité est directement obtenu en résolvant un « problème de fermeture », qui ne dépend que de la géométrie du milieu, et non des propriétés du fluide. Ce terme quantifie la capacité du milieu poreux à être "perméable" à un fluide.

### 3.2.2 Equation de transfert en système multiconstituant et multiphasique

Nous présentons ici les équations du transfert, pour un système multiconstituant, cas général (et un transfert seulement selon  $z$ ). En effet, le système [TCE dans l'air] peut être considéré comme un système à 3 constituants : le TCE, l' $N_2$ , et l' $O_2$  (en considérant l'air comme un milieu bi-constituant : azote et oxygène). Nous verrons par la suite si nous conservons un système multiconstituant ou seulement binaire (i.e., TCE plus pseudo-constituant air), mais, quoi qu'il en soit, les équations valables pour  $N$  constituants seront aussi valables pour seulement 2 constituants ! Cette partie est basée sur l'article de Quintard et al, 2002., le lecteur pourra s'y référer pour plus de détails.

#### • Cas 0 : fluide multiconstituant inerte

##### i) Prise de moyenne volumique

Le passage de la description microscopique à une description macroscopique, à une échelle supérieure, se fait en utilisant les définitions de la moyenne superficielle (éq. II. 13) et intrinsèque (éq. II. 14), données au chapitre précédent, et en appliquant le théorème général du transport et de la prise de moyenne spatiale (éq. II. 17). Les résultats pour l'équation de continuité de l'espèce  $i$  sont, dans le cas où les champs macroscopiques sont monodimensionnels :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(\varepsilon_\alpha \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \omega_{i\alpha} \rangle^\alpha)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left( \varepsilon_\alpha \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \omega_{i\alpha} \rangle^\alpha \langle \mathbf{V}_\alpha \rangle^\alpha + \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \tilde{\omega}_{i\alpha} \tilde{\mathbf{V}}_\alpha \rangle \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial z} \left( \sum_{j=1}^{N-1} \varepsilon_\alpha \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \mathbf{D}_{ij} \rangle^\alpha \frac{\partial \langle \omega_{j\alpha} \rangle^\alpha}{\partial z} - \frac{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \mathbf{D}_{ij} \rangle^\alpha}{\mathcal{V}} \int_{A_{\alpha\beta}} \mathbf{n}_{\alpha\beta} \tilde{\omega}_{i\alpha} dA \right), \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \end{aligned} \quad \text{II. 35}$$

Ceci représente la forme moyennée sur le volume  $\mathcal{V}$  de l'équation II. 31a, où  $A_{\alpha\beta}$  est l'aire interfaciale contenue dans le volume  $\mathcal{V}$ . La forme moyennée sur le volume  $\mathcal{V}$  de l'équation II. 31b est donnée par :

$$\frac{\partial(\varepsilon_\alpha \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (\varepsilon_\alpha \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \mathbf{V}_\alpha \rangle^\alpha) = 0 \quad \text{II. 36}$$

Avant de passer à la résolution du problème de fermeture, nous devons expliquer la relation entre les relations fonctionnelles « point » et celle moyennée sur le volume. Par exemple, la diffusivité  $\mathbf{D}_{ij}$  dépend des coefficients de diffusion binaire, de l'activité des coefficients, et des fractions massiques. Il est acceptable de faire l'approximation de

considérer les coefficients de diffusion binaire constants, et d'ignorer l'influence des coefficients d'activité (Quintard et al., 2006). La dépendance fonctionnelle de  $\mathbf{D}_{ij}$  peut alors être exprimée comme :

$$\mathbf{D}_{ij} = f(\omega_{1\alpha}, \omega_{2\alpha}, \omega_{3\alpha}, \dots, \omega_{N-1\alpha}) \quad \text{II. 37}$$

Pour utiliser ce résultat dans l'équation II. 35, nous devons connaître comment  $\langle \mathbf{D}_{ij} \rangle^\alpha$  dépend des  $N-1$   $\langle \omega_{i\alpha} \rangle^\alpha$ . Hagar et Whitaker (2002), ont montré qu'il était possible d'utiliser l'approximation :

$$\langle \mathbf{D}_{ij} \rangle^\alpha = f(\langle \omega_{1\alpha} \rangle^\alpha, \langle \omega_{2\alpha} \rangle^\alpha, \dots, \langle \omega_{N-1\alpha} \rangle^\alpha) \quad \text{II. 38}$$

## ii) Problème de fermeture

Ici nous souhaitons développer une solution du problème, pour la déviation spatiale de la masse volumique et des fractions massiques définies par :

$$\tilde{\rho}_\alpha = \rho_\alpha - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha, \quad \tilde{\omega}_{i\alpha} = \omega_{i\alpha} - \langle \omega_{i\alpha} \rangle^\alpha, \quad i = 1, 2, \dots, N-1. \quad \text{II. 39}$$

Pour obtenir l'équation différentielle gouvernant  $\tilde{\rho}_\alpha$ , nous devons soustraire l'équation pour  $\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha$  de l'équation pour  $\rho_\alpha$ . Notons que  $\varepsilon_\alpha$  est traitée comme constante, donc nous pouvons soustraire

$$\frac{\partial(\varepsilon_\alpha \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(\varepsilon_\alpha \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \mathbf{V}_a \rangle^\alpha) = 0 \quad \text{II. 36}$$

l'éq. II. 36 de II. 31a pour obtenir :

$$\frac{\partial(\rho_\alpha - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_\alpha \mathbf{V}_a - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \mathbf{V}_a \rangle^\alpha) = 0 \quad \text{II. 40}$$

En décomposant les moyennes superficielles des masses volumiques, notée ici  $\rho_\alpha$ , comme exprimé dans l'équation II. 40, nous obtenons :

$$\frac{\partial(\tilde{\rho}_\alpha)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(\tilde{\rho}_\alpha \mathbf{V}_a - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \tilde{\mathbf{V}}_\alpha) = 0 \quad \text{II. 41}$$

La longueur caractéristique pour  $\tilde{\rho}_\alpha \mathbf{V}_a$  et pour  $\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \tilde{\mathbf{V}}_\alpha$  est la longueur de la petite échelle  $\ell$ , donc les ordres de magnitude estimés, associés au terme de transport convectif dans l'équation II. 41 sont donnés par :

$$\frac{\partial(\tilde{\rho}_\alpha \mathbf{V}_a)}{\partial z} = O\left(\frac{\tilde{\rho}_\alpha \mathbf{V}_a}{\ell}\right) \quad \text{et} \quad \frac{\partial(\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \tilde{\mathbf{V}}_\alpha)}{\partial z} = O\left(\frac{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \tilde{\mathbf{V}}_\alpha}{\ell}\right) \quad \text{I. 42}$$

En se basant sur :  $\tilde{\rho}_\alpha \ll \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha$ , cette estimation mène à :

$$\frac{\partial(\tilde{\rho}_\alpha \mathbf{V}_\alpha)}{\partial z} \ll \frac{\partial(\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \tilde{\mathbf{V}}_\alpha)}{\partial z} \quad \text{II. 43}$$

et cela nous permet de simplifier l'éq.

$$\frac{\partial(\rho_\beta \omega_{i\beta})}{\partial t} - \nabla \cdot \left( \sum_{j=1}^{N-1} \rho_\beta \mathbf{D}_{ij\beta} \nabla \omega_{i\beta} \right) = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N-1 \quad \text{dans } V\beta \quad \text{II.33 a}$$

II.33 comme:

$$\frac{\partial(\tilde{\rho}_\alpha)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \tilde{\mathbf{V}}_\alpha) = 0 \quad \text{II. 44}$$

La longueur caractéristique associée à la masse volumique moyenne et aux moyennes des fractions massiques, est la longueur de l'échelle plus large,  $L$ ; tandis que la longueur caractéristique associée à la déviation spatiale de la masse volumique est la petite longueur  $\ell$ . Le fait que  $\ell \ll L$ , indique que l'équation II. 44 est stationnaire et peut prendre la forme :

$$\frac{\partial}{\partial z} (\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \tilde{\mathbf{V}}_\alpha) = 0 \quad \text{II. 45}$$

Nous pouvons maintenant ignorer les variations de la moyenne intrinsèque  $\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha$  dans le problème de fermeture, de telle sorte que l'équation II. 45 devienne :

$$\frac{\partial \tilde{\mathbf{V}}_\alpha}{\partial z} = 0 \quad \text{II. 46}$$

Ignorer les variations des quantités moyennées dans le problème de fermeture est une simplification habituelle (Whitaker, 1999), et, dans notre cas, cela est effectué en considérant que  $\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha$  est une constante. Cependant, il est important de garder à l'esprit que les quantités qui sont assimilées à des constantes dans le problème de fermeture sur le VER peuvent ne pas l'être dans l'équation de transport moyennée à l'échelle  $L$ .

Pour obtenir l'équation gouvernant  $\tilde{\omega}_{i\alpha}$ , nous soustrayons l'équation II. 35 à l'équation II. 31, ce qui mène à ce résultat :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(\rho_\alpha \omega_{i\alpha} - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \omega_{i\alpha} \rangle^\alpha)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (\rho_\alpha \omega_{i\alpha} \mathbf{V}_\alpha - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \omega_{i\alpha} \rangle^\alpha \langle \mathbf{V}_\alpha \rangle^\alpha) - \frac{\partial}{\partial z} (\varepsilon_\alpha^{-1} \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \tilde{\omega}_{i\alpha} \tilde{\mathbf{V}}_{i\alpha} \rangle) \\ &= \frac{\partial}{\partial z} \left( \sum_{j=1}^{N-1} \rho_\alpha \mathbf{D}_{ij} \frac{\partial \omega_{i\alpha}}{\partial z} - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \mathbf{D}_{ij} \rangle^\alpha \frac{\partial \langle \omega_{i\alpha} \rangle^\alpha}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left( \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \mathbf{D}_{ij} \rangle^\alpha}{V_\alpha} \int_{A\alpha\beta} n_{\alpha\beta} \tilde{\omega}_{i\alpha} dA \right), \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \end{aligned} \quad \text{II.47}$$

En dirigeant notre attention sur le premier terme, et en appliquant

$$\tilde{\rho}_\alpha = \rho_\alpha - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha, \quad \tilde{\omega}_{i\alpha} = \omega_{i\alpha} - \langle \omega_{i\alpha} \rangle^\alpha, \quad i = 1, 2, \dots, N-1. \quad \text{II. 39}$$

l'équation II. 39, nous obtenons :

$$\frac{\partial(\rho_\alpha \omega_{i\alpha} - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \omega_{i\alpha} \rangle^\alpha)}{\partial t} = \frac{\partial(\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \tilde{\omega}_{i\alpha} + \tilde{\rho}_\alpha \langle \omega_{i\alpha} \rangle^\alpha + \tilde{\rho}_\alpha \tilde{\omega}_{i\alpha})}{\partial t} \quad \text{II.48}$$

Ce terme d'accumulation peut être simplifié, en considérant que  $\tilde{\rho}_\alpha \tilde{\omega}_{i\alpha} \ll \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \tilde{\omega}_{i\alpha}$  et  $\tilde{\rho}_\alpha \tilde{\omega}_{i\alpha} \ll \tilde{\rho}_\alpha \langle \omega_{i\alpha} \rangle^\alpha$ , et que  $\frac{\tilde{\rho}_\alpha}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \ll \frac{\tilde{\omega}_{i\alpha}}{\langle \omega_{i\alpha} \rangle^\alpha}$ , l'équation II.48 devient alors :

$$\frac{\partial(\rho_\alpha \omega_{i\alpha} - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \omega_{i\alpha} \rangle^\alpha)}{\partial t} = \frac{\partial(\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \tilde{\omega}_{i\alpha})}{\partial t} \quad \text{II. 49}$$

De manière similaire, nous décomposons le second terme de l'équation II.47 selon II. 39, puis après simplifications et prise en compte des différentes longueurs d'échelle, nous pouvons représenter le transport convectif comme :

$$\frac{\partial}{\partial z}(\rho_\alpha \omega_{i\alpha} \mathbf{V}_\alpha - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \omega_{i\alpha} \rangle^\alpha \langle \mathbf{V}_\alpha \rangle^\alpha) = \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \tilde{\mathbf{V}}_\alpha \frac{\partial \langle \omega_{i\alpha} \rangle^\alpha}{\partial z} + \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \mathbf{V}_\alpha \frac{\partial \tilde{\omega}_{i\alpha}}{\partial z} \quad \text{II. 50}$$

L'utilisation de ce résultat, de l'équation II.49 dans l'équation II.47, d'une part, et le fait que notre nombre de Péclet est très faible par rapport à un, ce qui permet de négliger le terme de transport dispersif  $\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \tilde{\omega}_{i\alpha} \tilde{\mathbf{V}}_\alpha \rangle$ , d'autre part, mènent à une simplification de l'équation

II.47 :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \tilde{\omega}_{i\alpha})}{\partial t} + \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \tilde{\mathbf{V}}_\alpha \frac{\partial \langle \omega_{i\alpha} \rangle^\alpha}{\partial z} + \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \mathbf{V}_\alpha \frac{\partial \tilde{\omega}_{i\alpha}}{\partial z} \\ &= \frac{\partial}{\partial z} \left( \sum_{j=1}^{N-1} \rho_\alpha \mathbf{D}_{ij} \frac{\partial \omega_{i\alpha}}{\partial z} - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \mathbf{D}_{ij} \rangle^\alpha \frac{\partial \langle \omega_{i\alpha} \rangle^\alpha}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left( \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \mathbf{D}_{ij} \rangle^\alpha}{V_\alpha} \int_{A\alpha\beta} \mathbf{n}_{\alpha\beta} \tilde{\omega}_{i\alpha} dA \right), \quad i=1,2,3,\dots,N \end{aligned} \quad \text{II. 51}$$

Les temps caractéristiques, pour le problème de fermeture et pour l'équation de transport moyennée, sont respectivement  $\ell^2 / \mathcal{D}$  et  $L^2 / \mathcal{D}$ , où  $\mathcal{D}$  est le coefficient de diffusion binaire. Dans ces conditions, le problème de fermeture est toujours à l'état stationnaire par rapport à l'évolution temporelle liée aux grandeurs moyennes. A partir de cette remarque, en considérant que les termes de déviations sont négligeables devant les moyennes intrinsèques, et l'inégalité plausible associée à la masse volumique et aux fraction massiques :

$\omega_{i\alpha} \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial z} \ll \rho_\alpha \frac{\partial \omega_{i\alpha}}{\partial z}$ , l'équation II.51 devient :

$$\tilde{\mathbf{V}}_\alpha \frac{\partial \langle \omega_{i\alpha} \rangle^\alpha}{\partial z} + \mathbf{V}_\alpha \frac{\partial \tilde{\omega}_{i\alpha}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \sum_{j=1}^{N-1} \langle \mathbf{D}_{ij} \rangle^\alpha \frac{\partial \langle \omega_{i\alpha} \rangle^\alpha}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left( \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\langle \mathbf{D}_{ij} \rangle^\alpha}{V_\alpha} \int_{A\alpha\beta} \mathbf{n}_{\alpha\beta} \tilde{\omega}_{i\alpha} dA \right), \quad i=1,2,3,\dots,N \quad \text{II. 52}$$

Enfin, l'aire d'intégration du dernier terme de

$$\frac{\partial(\rho_\alpha \omega_{i\alpha} - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \omega_{i\alpha} \rangle^\alpha)}{\partial t} = \frac{\partial(\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \tilde{\omega}_{i\alpha})}{\partial t} \quad \text{II. 49}$$

II. 49 étant associé à la longueur d'échelle du système étudié,  $L$ , et  $\tilde{\omega}_{i\alpha}$  à la longueur d'échelle petite,  $\ell$ , ce dernier terme peut être négligé, ce qui aboutit à cette équation différentielle pour  $\tilde{\omega}_{i\alpha}$  :

$$\tilde{\mathbf{V}}_\alpha \frac{\partial \langle \omega_{i\alpha} \rangle^\alpha}{\partial z} + \mathbf{V}_\alpha \frac{\partial \tilde{\omega}_{i\alpha}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \sum_{j=1}^{N-1} \langle \mathbf{D}_{ij} \rangle^\alpha \frac{\partial \langle \omega_{i\alpha} \rangle^\alpha}{\partial z} \right), \quad i=1,2,3,\dots,N \quad \text{II. 53}$$



Pour développer des conditions limites pour cette équation différentielle, nous revenons à l'équation II. 31b, décomposons comme selon II. 39, et utilisons les inégalités entre déviations et moyennes. Enfin, nous choisissons d'écrire le problème de fermeture sous forme matricielle et obtenons :

$$\tilde{\mathbf{V}}_\alpha \left[ \langle \omega_\alpha \rangle^\alpha \right] + \mathbf{V}_\alpha [\tilde{\omega}_\alpha] = \frac{\partial}{\partial z} \left( \left[ \langle \mathbf{D} \rangle^\alpha \right] \frac{\partial \left[ \langle \tilde{\omega}_\alpha \rangle^\alpha \right]}{\partial z} \right) \quad \text{II.54a}$$

$$\text{CL :} \quad \mathbf{n}_{\alpha\beta} \cdot \left[ \langle \mathbf{D} \rangle^\alpha \right] \frac{\partial [\tilde{\omega}_\alpha]}{\partial z} = -\mathbf{n}_{\alpha\beta} \cdot \left[ \langle \mathbf{D} \rangle^\alpha \right] \left[ \frac{\partial \langle \omega_\alpha \rangle^\alpha}{\partial z} \right] \quad \text{à l'interface } \alpha\text{-}\beta. \quad \text{II.54b}$$

$$\text{Périodicité :} \quad [\tilde{\omega}_\alpha](r+1) = [\tilde{\omega}_\alpha](r) \quad \text{II.54c}$$

$$\text{Moyenne :} \quad \left[ \langle \tilde{\omega}_\alpha \rangle^\alpha \right] = 0 \quad \text{II.54d}$$

Avec les matrices définies comme :

$$[\tilde{\omega}_\alpha] = \begin{bmatrix} \tilde{\omega}_{1\alpha} \\ \tilde{\omega}_{2\alpha} \\ \dots \\ \tilde{\omega}_{N-1\alpha} \end{bmatrix}, \quad \left[ \frac{\partial \langle \omega_\alpha \rangle^\alpha}{\partial z} \right] = \begin{bmatrix} \frac{\partial \left[ \langle \omega_{1\alpha} \rangle^\alpha \right]}{\partial z} \\ \frac{\partial \left[ \langle \omega_{2\alpha} \rangle^\alpha \right]}{\partial z} \\ \dots \\ \frac{\partial \left[ \langle \omega_{N-1\alpha} \rangle^\alpha \right]}{\partial z} \end{bmatrix}, \quad \text{et} \quad \left[ \langle \mathbf{D} \rangle^\alpha \right] = \begin{bmatrix} \langle \mathbf{D}_{11} \rangle^\alpha & \langle \mathbf{D}_{12} \rangle^\alpha & \dots & \langle \mathbf{D}_{1N-1} \rangle^\alpha \\ \langle \mathbf{D}_{21} \rangle^\alpha & \dots & \dots & \langle \mathbf{D}_{2N-1} \rangle^\alpha \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \langle \mathbf{D}_{N-11} \rangle^\alpha & \dots & \dots & \langle \mathbf{D}_{N-1N-1} \rangle^\alpha \end{bmatrix} \quad \text{II.55}$$

Dans le cadre des problèmes de fermeture, nous traitons  $\frac{\partial \langle \omega_{j\alpha} \rangle^\alpha}{\partial z}$  comme un paramètre constant, et nous nous servons des équations

$$\tilde{\mathbf{V}}_\alpha \left[ \langle \omega_\alpha \rangle^\alpha \right] + \mathbf{V}_\alpha [\tilde{\omega}_\alpha] = \frac{\partial}{\partial z} \left( \left[ \langle \mathbf{D} \rangle^\alpha \right] \frac{\partial [\tilde{\omega}_\alpha]}{\partial z} \right) \quad \text{II.54a}$$

II.54 pour déterminer  $\tilde{\omega}_{i\alpha}$ .

Ceci dit, la forme donnée par les équations II.54 représente un problème aux limites très complexes, et nous allons en simplifier la résolution en utilisant un espace de pseudo-constituants, conduisant à une forme diagonale de la matrice de diffusion. Il est important de noter que cette procédure ne sera appliquée qu'au seul problème de fermeture, et non à l'équation macroscopique globale finale. Pour obtenir cette forme simplifiée, plusieurs opérations sont nécessaires et décrites dans Quintard et al. (2006). Nous obtenons le **problème de fermeture** :

$$\tilde{\mathbf{V}}_\alpha [1] + \mathbf{V}_\alpha \frac{\partial}{\partial z} [b] = \left[ \langle \mathbf{D} \rangle_{diag}^\alpha \right] \frac{\partial^2 [b]}{\partial z^2} \quad \text{II.56a}$$

$$\begin{aligned}
 \text{CL} \quad & \mathbf{n}_{\alpha\beta} \frac{\partial [b]}{\partial z} = -\mathbf{n}_{\alpha\beta} & \text{II.56b} \\
 \text{Périodicité :} \quad & [b](r+1) = [b](r) & \text{II.56c} \\
 \text{Moyenne :} \quad & \langle [b] \rangle^\alpha = 0 & \text{II.56d}
 \end{aligned}$$

où  $[b]$  est la matrice diagonale de la variable de fermeture  $b$ , donnée par :

$$[b] = \begin{bmatrix} b_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b_{N-1} \end{bmatrix} \quad \text{II. 57}$$

et

$$[\langle \mathbf{D} \rangle_{diag}^\alpha] = \begin{bmatrix} \langle \mathbf{D}_{11} \rangle^\alpha & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \langle \mathbf{D}_{22} \rangle^\alpha & & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \langle \mathbf{D}_{N-1 N-1} \rangle^\alpha \end{bmatrix} \quad \text{II. 58}$$

En revenant dans l'espace de constituants original, nous pouvons alors réécrire l'équation de transport :

$$\boxed{\frac{\partial (\varepsilon_\alpha \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \omega_\alpha \rangle^\alpha)}{\partial t} + \frac{\partial (\varepsilon_\alpha \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \mathbf{V}_\alpha \rangle^\alpha \langle \omega_\alpha \rangle^\alpha)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha (\varepsilon_\alpha [\mathbf{D}_\alpha^*]) \left[ \frac{\partial \langle \omega_\alpha \rangle^\alpha}{\partial z} \right] \right)} \quad \text{II. 59}$$

avec le coefficient total de dispersion :

$$\begin{aligned}
 [\mathbf{D}_\alpha^*] &= [\langle \mathbf{D} \rangle^\alpha] \times \left\{ [1] + \frac{1}{\mathbf{V}_\alpha} \int_{A\alpha\beta} \mathbf{n}_{\alpha\beta} [P][b][P]^{-1} dA \right\} - \langle \tilde{\mathbf{V}}_\alpha [P][b][P]^{-1} \rangle \\
 &= [\mathbf{D}_{eff}] + [\mathbf{D}_\alpha]
 \end{aligned} \quad \text{II. 60}$$

Enfin, en cas de dispersion linéaire, isotrope, le coefficient global de dispersion peut être défini comme

$$[\mathbf{D}_\alpha^*] = \frac{1}{\tau} [\langle \mathbf{D} \rangle^\alpha] + \alpha_L \langle \mathbf{V}_\alpha \rangle^\alpha [1] \quad \text{II. 61}$$

où nous avons supposé le milieu également isotrope. Nous avons deux résultats remarquables :

- La tortuosité classique définie dans le cas du traceur s'applique à chaque élément de la matrice de coefficients de diffusion,
- Le terme de dispersion est diagonal (attention : ce résultat n'est valable que pour le régime de dispersion linéaire) et correspond au résultat du traceur binaire.

• **Cas 1 : milieu sec avec adsorption**

L'utilisation de l'équation II. 30 dans la condition limite 1 permet d'écrire :

$$\mathbf{n}_{\alpha\gamma} \cdot \sum_{j=1}^{N-1} \rho_{\alpha} \mathbf{D}_{ij} \frac{\partial \omega_{j\alpha}}{\partial z} = \mathcal{K}_{eq} \frac{\partial \rho_{\alpha} \omega_i}{\partial t} \quad \text{à l'interface } A_{\alpha\gamma} \quad \text{II. 62}$$

Et nous pouvons ainsi substituer cette forme de la condition limite dans l'équation II.25, et, après résolution, sur le modèle de ce qui a été présenté pour le cas 0, nous obtenons l'équation décrivant le transport à l'échelle macroscopique sous forme matricielle, étendant celle trouvée par Plumb et Whitaker (1990) :

$$\frac{\partial (\varepsilon_{\alpha} (1 + a_{\alpha\gamma} [\mathcal{K}_{eq} / \varepsilon_{\alpha}]) \langle \rho_{\alpha} \rangle^{\alpha} \langle \omega_{\alpha} \rangle^{\alpha})}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left( \varepsilon_{\alpha} \langle \rho_{\alpha} \rangle^{\alpha} \langle \mathbf{V}_{\alpha} \rangle^{\alpha} \langle \omega_{\alpha} \rangle^{\alpha} - \langle \rho_{\alpha} \rangle^{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} [\mathbf{D}_{\alpha}^*]) \left[ \frac{\partial \langle \omega_{\alpha} \rangle^{\alpha}}{\partial z} \right] \right) = 0 \quad \text{II. 63}$$

où  $a_{\alpha\gamma}$  est l'aire interfaciale par unité de volume ( $\text{m}^{-1}$ ).

Cette équation est celle équivalente à l'équation II. 59 du cas 0, à laquelle est rajouté un terme de retard correspondant à la sorption ( $a_{\alpha\gamma} \mathcal{K}_{eq} / \varepsilon_{\alpha}$ ).

Comme la condition à la limite est différente du cas passif, il est concevable que le tenseur de dispersion peut être affecté par l'effet de l'adsorption. Ce point a fait l'objet de peu d'études, et la pratique en hydrogéologie est de ne pas considérer cet effet.

• **Cas 2 : milieu humide**

Dans ce cas, l'équation de transport, à l'échelle macroscopique, s'écrit :

$$\frac{\partial (\varepsilon_{\alpha} (1 + \frac{\langle \rho_{\beta} \rangle \langle \omega_{\beta} \rangle}{H}) + a_{\alpha\beta} \left[ \frac{\mathcal{K}_{eq\beta}}{\varepsilon_{\alpha}} \right] \langle \rho_{\alpha} \rangle \langle H \omega_{\beta} \rangle + a_{\beta\gamma} \left[ \frac{\mathcal{K}_{eq\gamma}}{\varepsilon_{\beta}} \right] \langle \rho_{\beta} \rangle \langle \omega_{\beta} \rangle)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left( \varepsilon_{\alpha} \langle \rho_{\alpha} \rangle \langle \mathbf{V}_{\alpha} \rangle \langle H \omega_{\beta} \rangle - \langle \rho_{\alpha} \rangle (\varepsilon_{\alpha} [\mathbf{D}_{\alpha}^*]) \left[ \frac{\partial \langle H \omega_{\beta} \rangle}{\partial z} \right] - \langle \rho_{\beta} \rangle (\varepsilon_{\beta} [\mathbf{D}_{\beta}^*]) \left[ \frac{\partial \langle \omega_{\beta} \rangle}{\partial z} \right] \right) = 0 \quad \text{II. 64}$$

où  $H$  est la constante de Henry du composé considéré, définie dans l'équation II. 31d,  $\varphi$  est le coefficient d'échange de masse ;  $\mathcal{K}_{eq\beta}$  et  $\mathcal{K}_{eq\gamma}$  les coefficients de rétention sur les phases  $\beta$  et  $\gamma$  respectivement.

*Cette théorie des changements d'échelle par prise de moyenne volumique sera réutilisée pour déterminer les paramètres effectifs dans la pâte de ciment, dans le chapitre IV.*

*Dans le béton, qui est un matériau à faible perméabilité, d'autres phénomènes peuvent rentrer en jeu, ils sont décrits dans la partie suivante.*

## 4 MILIEUX POREUX A FAIBLE PERMEABILITE

### 4.1 TYPES D'ÉCOULEMENT POSSIBLES

#### 4.1.1 Les limites entre les types d'écoulement

Certains milieux (comme le béton) peuvent comporter une grande diversité des tailles de pores, or en fonction de la dimension des pores, le transfert peut être décrit par d'autres lois que les lois classiques de Fick et Darcy.

En effet, quand le **libre parcours moyen des particules** ( $\lambda$ ) est proche de la dimension des pores ( $\ell$ , le diamètre des pores), les nombreux chocs des particules sur les parois engendrent alors un effet de « glissement » ('*gas slippage*'), appelé **effet Klinkenberg**. Cet effet est significatif quand le **nombre de Knudsen** ( $Kn$ ), défini dans l'équation III.1, parfois appelé « taux de raréfaction du gaz » (défini dans l'équation II. 65), est compris entre 0.007 et 5, selon Chastanet (2004). Mais, selon la classification des régimes de flux de Schaaf et Chambre (1961), établie à partir d'expériences sur des flux à travers des canaux, l'effet de « glissement » se produit pour  $0,001 < Kn < 0,1$  ;  $0,1 < Kn < 10$  correspondant à un état de transition ; et  $Kn > 10$  à l'état libre (cf. Fig.II. 7).

$$Kn = \frac{\lambda}{\ell} \quad \text{II. 65}$$

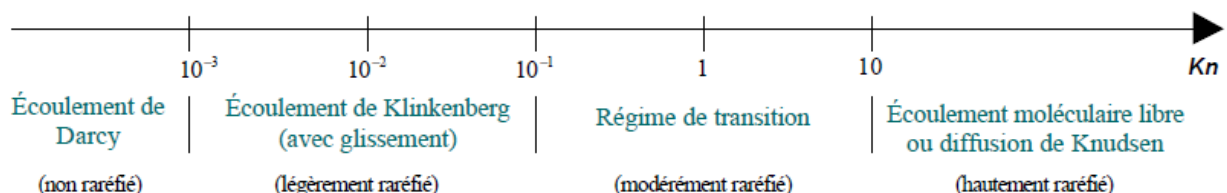


Fig.II. 7 : Schéma de principe des régimes d'écoulement de gaz, en fonction du nombre de Knudsen, établi par Schaaf et Chambre (1961) (d'après Aubert et Colin, 2001).

Dans le cas d'un milieu à double porosité : un milieu fracturé avec la microporosité de la matrice poreuse d'une part, et une fracture de l'autre, par exemple, plusieurs situations sont alors envisageables : effet Klinkenberg uniquement dans la matrice poreuse, effet présent dans les deux structures, ou effet Klinkenberg dans la fracture et diffusion de Knudsen dans la matrice poreuse... Il faut alors calculer les nombres de Knudsen pour les différentes dimensions envisageables pour avoir une idée des types de transfert et d'écoulement à appliquer. Mais, avant, nous allons présenter ces types d'écoulement et de transfert plus précisément.

#### 4.1.2 Diffusion de Knudsen

Dans des pores très petits (diamètre de quelques micromètres), la **diffusion libre**, aussi appelée diffusion **de Knudsen**, se produit : les chocs sur la paroi sont si importants que le mécanisme de transport n'est plus représenté par le simple déplacement des molécules et chocs entre molécules. Les molécules agissent indépendamment les unes des autres, et le gaz ne peut plus être considéré comme un milieu continu, car la distance intermoléculaire est du même ordre que la taille des pores. La modélisation de l'écoulement nécessite alors l'utilisation de théories moléculaires, telle que la théorie cinétique des gaz. Après les travaux de Knudsen (1909), Derjaguin (1946) a établi une loi d'écoulement moléculaire libre locale, dans un milieu poreux quelconque :

$$\mathbf{V}_{ai} = -\frac{D_{kni}}{P} \nabla P \quad \text{II. 66}$$

où  $D_{kni}$  est le **coefficient de diffusion de Knudsen** pour le constituant  $i$ . Toute la difficulté consiste alors à évaluer la valeur de ce coefficient de diffusion, qui dépend fortement de la **géométrie du milieu** et, à un moindre degré, de la nature du gaz. Parmi les nombreuses évaluations de  $D_{kn}$  proposées dans la littérature, l'approche phénoménologique de Kast et Hohenthanner (2000), semble être la plus complète :

$$D_{kni} = \underbrace{\frac{2}{3} \frac{r \epsilon_\alpha}{2 \tau_{kn}}}_{(a)} \underbrace{\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}}_{(b)} \quad \text{II. 67}$$

où  $r$  est le rayon moyen des pores ; et  $\tau_{kn}$  la tortuosité de Knudsen ( $\neq \tau$ ). La partie  $(a)$  caractérise l'influence de la géométrie du milieu, tandis que la partie  $(b)$  décrit celle du gaz.

### 4.1.3 Écoulement de Klinkenberg

Dans un cas général, pour des milieux peu perméables (cas des bétons et de la pâte de ciment), l'écoulement est communément considéré comme écoulement de Klinkenberg : c'est-à-dire qu'il n'est pas décrit par la simple loi de Darcy, mais la perméabilité dépend de la pression et est appelée « **perméabilité apparente** », définie comme :

$$\mathbf{k}_{ai} = \mathbf{k}_{\infty} \left( 1 + \frac{b_i}{P} \right) \quad \text{II. 68}$$

où  $P$  est la pression moyenne,  $\mathbf{k}_{ai}$  la perméabilité apparente pour le constituant  $i$ ,  $\mathbf{k}_{\infty}$  la perméabilité « vraie » aussi appelée perméabilité de Klinkenberg,  $b_i$  est le facteur de « **gaz slippage** », encore appelé **coefficient de Klinkenberg**, qui dépend du libre parcours moyen des particules du constituant  $i$ , de la température, et du diamètre moyen des pores. Skjetne et Gudmundson (1993), proposent une expression analytique générale, établie par prise de moyenne des propriétés locales du milieu poreux, pour calculer  $b$  :

$$b_i = \frac{\varepsilon_a \tau r_h}{k} \mu \sqrt{\frac{\pi R T}{2 M_i}} = \frac{\varepsilon_a \tau r_h}{k} P \lambda = \frac{\varepsilon_a \tau r_h^2}{k} P K n \quad \text{II. 69}$$

où  $\tau$  est la tortuosité du milieu ;  $r_h$ , le rayon hydraulique ;  $k$  la perméabilité.

D'autres définitions du coefficient de Klinkenberg existent dans la littérature, mais c'est celle-ci que nous utiliserons. Ce coefficient,  $b$ , peut ainsi prendre une large gamme de valeurs, comme il est possible de le voir dans le Tableau II. 1.

Tableau II. 1 : Exemples de valeurs du coefficient de Klinkenberg (modifié d'après Chastanet et al., 2004)

Auteur(s)	Milieu poreux	Gaz	$k$ (m <sup>2</sup> )	$b_i$ (MPa)	$P$ (MPa)
Marshall et Milos (1998)	Composite fibreux	Air	$2,15.10^{-1}$	<b>0,039</b>	$[0,5.10^{-2} ; 0,7]$
			$2,86.10^{-2}$	<b>0,0079</b>	$[0,5.10^{-2} ; 0,7]$
Klinkenberg (1941)	Roche	Air	$1,7.10^{-3}$	<b>0,68</b>	$[0,02 ; 9]$
			$2,36.10^{-4}$	<b>0,16</b>	$[0,01 ; 5,1]$
	Verre		$2,36.10^{-5}$	<b>0,075</b>	$[0,02 ; 0,17]$
Liang et al. (2001)	Quartzite	Air	$5.10^{-7}$	<b>1,11</b>	$[2 ; 12]$
McVay et Rish (1995)	Ciment	Azote	$8,04.10^{-7}$	<b>0,81</b>	$[2,5 ; 10]$
		Vapeur	$8,04.10^{-7}$	<b>0,77</b>	$[2,5 ; 10]$
Li et Horne (2001)	Roche	Air	$1,15.10^{-8}$	<b>[0,5 ; 1,15]</b>	1

<b>Reda (1987)</b>	Roche	Azote	$5.10^{-9}$	<b>0,76</b>	[0,1 ; 13 ; 1]
<b>Wu et al. (1998)</b>	Roche	Azote	$1,65.10^{-10}$	<b>18,8</b>	[1,2 ; 3,8]
<b>Bravo (2007)</b>	Sable colmaté	Air	$2,3.10^{-14}$	<b>0,0112</b>	[0,0013 ; 0,3]
			$2,36.10^{-15}$	<b>0,0596</b>	[0,011 ; 0,25]
			$2,4.10^{-17}$	<b>0,58</b>	0,2

Ces valeurs trouvées dans la littérature sont utiles car elles permettent d'estimer la valeur dans le milieu poreux considéré, car en fait il est difficile de calculer la valeur de  $b$  étant donné qu'il faut déjà avoir une idée de la tortuosité et de la perméabilité du matériau.

En prenant l'exemple du béton, traité au chapitre VI, d'après les valeurs de la littérature, pour un béton de perméabilité allant de  $10^{-16}$  à  $10^{-13}$  m<sup>2</sup>, la valeur de  $b$  est de l'ordre de 0,01 MPa.

D'autre part, la prise en compte de l'effet Klinkenberg dans les équations du transport a fait l'objet de plusieurs publications, dans lesquelles des propositions différentes sont faites. Certains auteurs appliquent le modèle d'advection-diffusion, ou le Dusty Gas Model (Webb et al., 2003, par exemple). D'autres utilisent la méthode « lattice Boltzmann » (Tang, et al., 2005), ou des modèles de dynamique moléculaire (Liang, et al., 2010). Klinkenberg (1941) suppose l'existence d'une couche (parfois appelée « couche de Knudsen »), plus fine que  $\lambda$ , et adjacente à la paroi, où seulement des collisions molécules-parois ont lieu, en ignorant, dans cette couche, les collisions molécules-molécules. Enfin, certains auteurs s'appuient sur le fait que le phénomène de « glissement » engendre une vitesse au niveau des parois des pores :

$$\mathbf{v}_\alpha = -c\lambda(t_l \cdot \nabla v_\alpha \cdot \mathbf{n}_{\alpha\gamma})t_l \quad \text{sur } A_{\alpha\lambda}, \quad \text{II. 70}$$

où  $c$  est une constante proche de 1,  $t_l$  et  $\mathbf{n}_{\alpha\gamma}$  sont respectivement les vecteurs unitaires tangents (dans le sens de l'écoulement) et normal à la surface  $A_{\alpha\lambda}$ , parois des pores.

Certains auteurs, comme Chastanet et al. (2004), utilisent la « loi de Klinkenberg » :

$$\mathbf{V}_\alpha = -\mathbf{K}_{\alpha i} \nabla P_\alpha \quad \text{II. 71}$$

Dans un milieu où l'effet Klinkenberg est significatif, l'équation de quantité de mouvement, à l'échelle macroscopique, pourrait aussi s'écrire comme la loi de Darcy, mais en considérant une perméabilité apparente ( $K_{\alpha i}$ ) satisfaisant

$$\mathbf{k}_{\alpha i} = \mathbf{k}_\infty \left( 1 + \frac{b_i}{P} \right) \quad \text{II. 68}$$

l'équation II.68 :

$$\mathbf{v}_\alpha = -\frac{\mathbf{k}_\alpha}{\mu_\alpha} \mathbf{K}_{\alpha i} \cdot (\nabla P - \rho \mathbf{g}) \quad \text{II. 72}$$



Notons que la prise en compte de l'effet Klinkenberg introduit une **non-linéarité** dans la loi de transport.

*Nous verrons, aux chapitres IV et V, en fonction de la dimension mesurée de la taille des pores de nos échantillons de béton, quelles lois doivent être utilisées.*

*Les outils théoriques présentés dans cette étude vont être utilisés pour l'ensemble des milieux étudiés (sable, ciment, béton) et seront ajustés ou simplifiés suivant les cas.*



## **CHAPITRE III :**

### **TRANSFERTS DANS LE SOL : MILIEU SABLEUX**



---

## 1 PROPRIETES DU SABLE: UN MILIEU POREUX BIEN CONNU

---

Dans le déroulement de l'étude, dont l'objectif principal est de modéliser le plus correctement possible les transferts du sol à l'air ambiant, la première étape consiste en l'étude du premier milieu traversé par le polluant : le sol.

Comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique, le sable est souvent le milieu poreux choisi pour représenter le sol, car c'est un milieu poreux granulaire simple dans le sens où il est facilement caractérisable, et souvent déjà caractérisé et étudié dans la littérature. De plus, c'est un milieu relativement inerte, homogène et dépourvu de matière organique. Le sol, qui dans la réalité est rarement composé de sable uniquement, peut, bien entendu, comporter des milieux beaucoup plus complexes (roches, argiles ...) et de fortes hétérogénéités spatiales, mais ces aspects ne seront pas traités dans le cadre de notre étude qui se focalise sur la couche superficielle du sol, proche du bâtiment.

Nous allons étudier les transferts à travers des colonnes de sable, d'une part pour caractériser les transferts, et d'autre part, pour valider le dispositif expérimental ainsi que les modèles mathématiques proposés, qui seront utilisés dans la suite de l'étude, pour le transfert du polluant du sol vers l'air ambiant du bâtiment, à travers le béton.

### 1.1 Granulométrie et composition du sable

Le sable utilisé, de dénomination commerciale « **H2F** », est d'origine alsacienne. Il s'agit du même sable que celui utilisé dans le bassin expérimental SCERES du LHYGES, à Strasbourg, sur lequel sont effectués des expériences de transferts, en parallèle aux nôtres, dans le cadre du projet FLUXOBAT (également celui utilisé par Cotel, 2008). Ce sable a déjà fait l'objet de plusieurs études, d'où l'existence de valeurs pour ses principaux paramètres caractéristiques.

C'est un **sable moyen** (diamètre moyen des grains de 450  $\mu\text{m}$ , cf. courbe granulométrique en Fig.III. 1), **homogène** (coefficient d'uniformité  $= \frac{d_{60}}{d_{10}}$  de 2,3) et quasi exclusivement constitué de **silice** (à 97,5%, cf. Tableau III. 1).

Tableau III. 1 : Composition chimique du sable H2F (Jellali, 2000)

Constituant	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO
Masse (%)	97,5	1,28	0,90	0,07	0,07	0,04	0,01	0,01

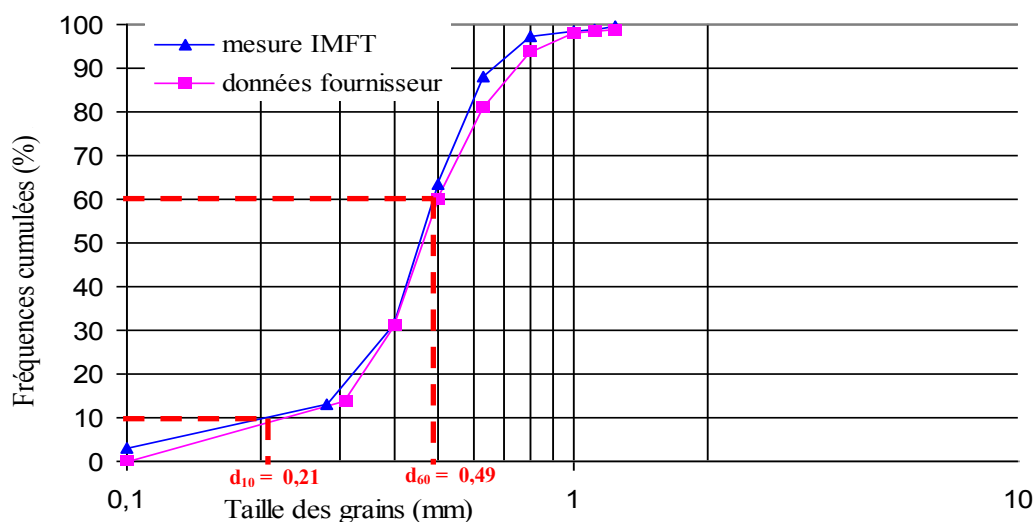


Fig.II  
et mesurée à l'IMFT, avec des tamis suivant la norme AFNOR NF X11-501.

## 1.2 Isothermes de sorption et principales caractéristiques

Ce sable, contenant très peu de matière organique et assez peu d'oxydes métalliques, ne doit donc, théoriquement, pas être sujet à la sorption de composés organiques, et l'approximation de celle-ci par des isothermes simples devrait être possible. Des mesures de **sorption** de TCE aqueux ont été réalisées sur ce sable par Benremita (2002), au moyen d'expériences de traçage en colonnes. Il en résulte que, dans la gamme de concentrations testées, un modèle d'**isotherme linéaire** avec un  $Kd_w$  de  $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ , permet une description satisfaisante des données expérimentales (cf. Fig.III. 2). Notons qu'avec un modèle de Freundlich, ajusté avec un  $Kd_w$  de  $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  et un degré de liberté de 1,08, nous obtenons un écart-type de 5% avec les points expérimentaux, contre 8% avec une isotherme linéaire, mais, par souci de simplicité, et du fait de son faible degré de non linéarité, nous avons choisi d'utiliser ici l'approximation linéaire.

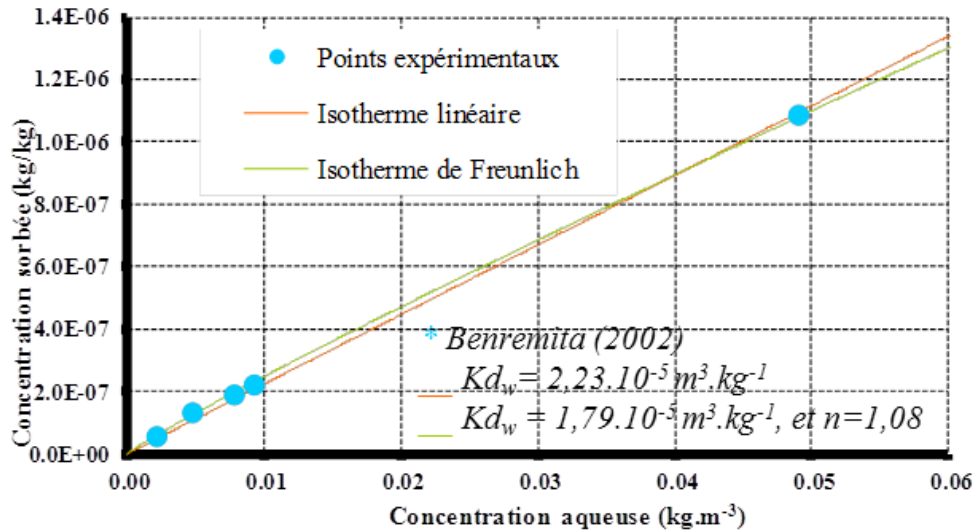


Fig.III. 2 : Isothermes de sorption du TCE (aqueux, i.e., dilué dans l'eau) sur le sable H2F, saturé, à 20°C.

La **saturation résiduelle en eau**, qui correspond à l'eau qu'il reste dans le milieu poreux après que le milieu ait été saturé et que l'eau de saturation se soit écoulée, est une quantité d'eau homogène et stable, qui reste piégée dans le milieu poreux (ne s'écoulant pas). Pour le sable H2F, cette valeur a été mesurée et correspond à 13% d'eau en masse. A la saturation résiduelle, chaque grain de sable est enveloppé d'une fine couche d'eau.

Les principales caractéristiques que nous avons retenues pour le sable H2F, ont été mesurées dans les conditions de nos expériences (sable sec et légèrement compacté, cf. premier chapitre et Tableau I.1), et sont résumées dans le Tableau III. 2.

Tableau III. 2 : Caractéristiques du sable H2F (à 20°C) retenues pour notre étude

Paramètre	Notation	Valeurs utilisées
Coefficient de diffusion effectif	$D_{eff,s}$	$5,8.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
Perméabilité intrinsèque	$k_s$	$8,6.10^{-11} \text{ m}^2$
Porosité	$\varepsilon_s$	0,4
Densité apparente	$\rho_s$	$1,59 \text{ g.cm}^{-3}$
Surface spécifique	$S$	$0,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$
Coefficient de sorption du TCE aqueux sur le sable	$Kd_w$	$2,2.10^{-5} \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$
Coefficient de sorption du TCE gazeux sur le sable	$Kd_a$	$1,2.10^{-5} \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$
Dispersivité longitudinale	$\alpha_L$	0,5 mm
Saturation résiduelle	$S_{rw}$	13%

### 1.3 Equations gouvernant le transfert dans le sable

Le cas du transfert dans le sable est plus simple à étudier que le transfert dans des matériaux plus hétérogènes, tel que le béton, traité dans le chapitre suivant, car le sable peut être considéré comme un milieu homogène, à l'échelle de nos mesures.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, l'étude bibliographique nous a appris que la description des transferts de COV dans le sable devait tenir compte de la diffusion moléculaire, mais aussi de l'advection et de la sorption.

Les équations II.63 et II.64, obtenues au chapitre précédent, par changement d'échelle, pour un système multiphasique quelconque, à  $N$  constituants et comportant certains paramètres sous forme de tenseurs, sont valables pour tout milieu poreux. Dans notre étude, compte tenu de l'échelle de notre colonne expérimentale (50 cm de long), et au vu des résultats de la recherche bibliographique, nous avons choisi de traiter ce problème dans le cas d'un mélange binaire TCE-air, en considérant l'air comme un seul constituant. Dans la réalité, l'air est évidemment un mélange gazeux à plusieurs espèces, où l'azote prédomine, et une approche multiconstituant complète, considérant toutes les interactions moléculaires, avec la prise en compte, en particulier, des diffusions croisées, utilisant les modèles présentés au chapitre II serait nécessaire. Mais dans le cas d'un mélange TCE et air, une approche binaire, avec un seul coefficient de diffusion, est communément admise comme étant suffisante. Nous pouvons citer, par exemple, l'étude effectuée par Chastanet (2008).

D'autre part, toutes les **valeurs moyennes** (entre  $< >$  dans les équations II.63 et II.64) correspondent aux valeurs **mesurées expérimentalement**, puisque les mesures sont effectuées à l'échelle macroscopique. Les équations de transfert peuvent s'écrire dans ce cas de manière simplifiée, sans matrice :

Pour le sable sec :

$$\frac{\partial(\varepsilon_\alpha(1+a_{\alpha\gamma}\mathcal{K}_{eq}/\varepsilon_\alpha)\rho_\alpha\omega_\alpha)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}\left(\varepsilon_\alpha\rho_\alpha\mathbf{V}_\alpha\omega_\alpha - \rho_\alpha(\varepsilon_\alpha D_\alpha^{eff})\frac{\partial\omega_\alpha}{\partial z}\right) = 0 \quad \text{III. 1}$$

$\alpha$  étant le gaz, la seule phase fluide.

Pour le sable à saturation résiduelle en eau :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(\varepsilon_\alpha(1+\rho_\beta\omega_\alpha+a_{\alpha\beta}\frac{\mathcal{K}_{eq\beta}}{\varepsilon_\alpha})\rho_\alpha\omega_\alpha + a_{\beta\gamma}\frac{\mathcal{K}_{eq\gamma}}{\varepsilon_\beta})\rho_\beta\frac{\omega_\alpha}{H}}{\partial t} \\ & + \frac{\partial}{\partial z}\left(\varepsilon_\alpha\rho_\alpha\mathbf{V}_\alpha\omega_\alpha - \rho_\alpha(\varepsilon_\alpha\mathbf{D}_\alpha^*)\frac{\partial\omega_\alpha}{\partial z} - \frac{\rho_\beta}{H}(\varepsilon_\beta D_\beta^*)\frac{\partial\omega_\alpha}{\partial z}\right) = 0 \end{aligned} \quad \text{III. 2}$$

*Les propriétés du sable H2F ayant été présentées, nous allons maintenant utiliser ces paramètres et équations de transfert pour étudier le transfert dans des colonnes de sable.*



---

## 2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

---

Nous avons reproduit le dispositif expérimental de colonne permettant l'étude des transferts dans le sable, le but étant de valider la méthode expérimentale sur des cas connus, avant de débiter de nouvelles expériences (sur le béton). Nous validons aussi ici le protocole de prélèvement et d'analyse des concentrations, qui sera utilisé dans tout le reste de notre étude.

### 2.1 Colonne de diffusion

Suite à une étude bibliographique (cf. chapitre I), nous avons choisi de construire une **colonne en verre**, de 7 cm de diamètre (diamètre standard, limitant les coûts de production) pour 50 cm de long (longueur suffisante par rapport au diamètre pour pouvoir considérer les **transferts** comme **unidirectionnels**). Les dimensions de la colonne permettent à celle-ci de contenir assez de fluides pour que les prélèvements ne perturbent pas le déroulement des essais. La colonne est composée de trois parties interchangeables : une cavité amont, au fond de laquelle du TCE liquide est introduit et s'évapore pour atteindre la deuxième partie remplie de sable, soutenue par un fritté de verre, elle-même surmontée par une cavité aval. La colonne a été réalisée par le verrier toulousain *Avitec*, sur des plans dessinés à l'aide de Solenn Cotel, riche de l'expérience de sa thèse (2008), (cf. Fig.III. 3).

Le sable est retenu dans la colonne par un fritté en verre (« de grain 0 », et de 6,7 mm d'épaisseur), dont les propriétés (mesurées par Cotel, 2008), sont les suivantes : une porosité de 37,3 %, et une perméabilité de  $1,4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ . Ce fritté étant en verre, il est considéré comme inerte par rapport au TCE.

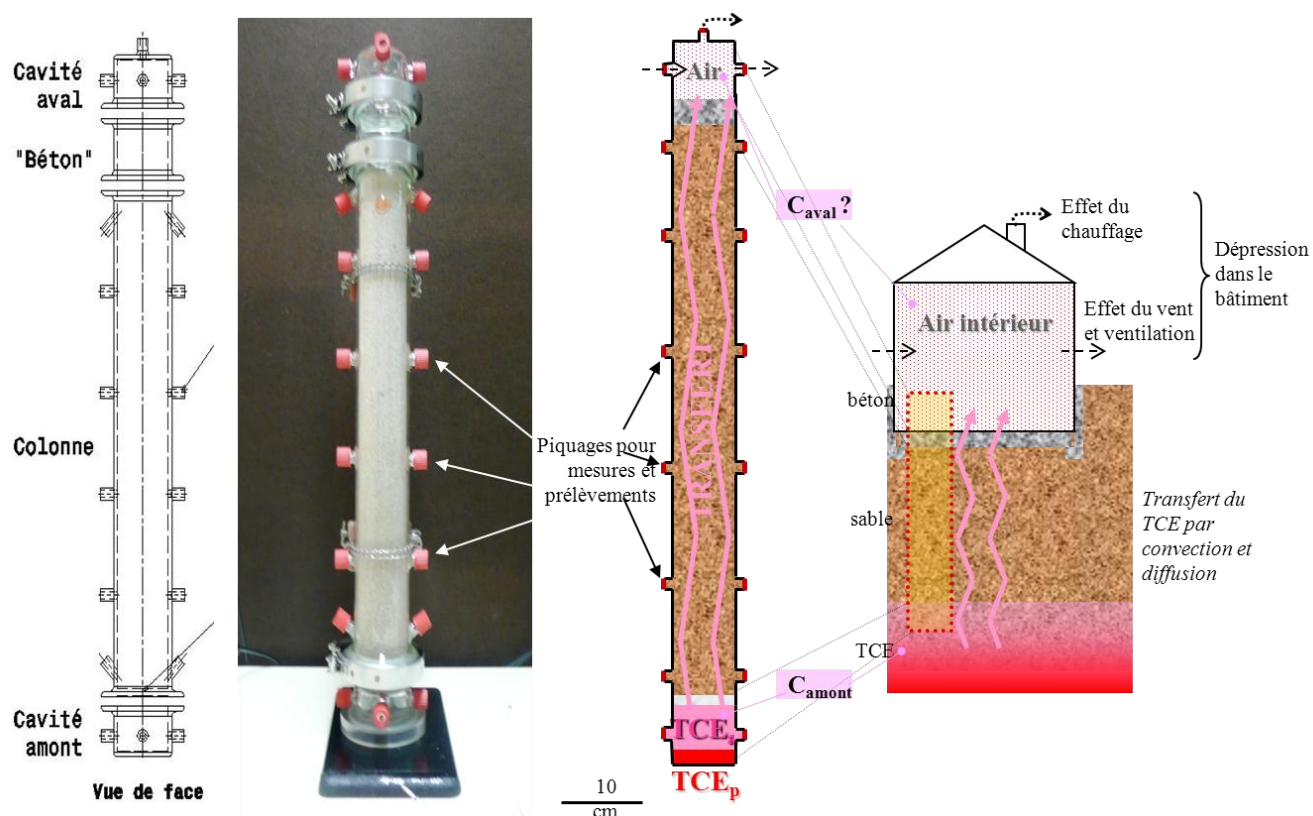


Fig.III. 3 : Schéma de fabrication, photographie, et schéma de la correspondance cas réel – colonne.

Les dimensions retenues pour ces différents éléments (détaillés en annexe A-2) sont le résultat d'un compromis entre : disposer d'essais "raisonnablement **représentatifs**" au regard des caractéristiques des milieux poreux et de ce qui existe sur le terrain, et avoir des **durées d'essai** les plus faibles possibles, tout en fournissant les informations utiles. Deux colonnes identiques ont été réalisées, afin de permettre la réalisation de **répliquât** des expériences.

Des **piquages** ont été prévus le long de la colonne afin de permettre les prélèvements, le passage des sondes et appareils de mesures... Il s'agit de petits tubes de verre filetés de dénomination commerciale *GL14* (diamètres : 7mm intérieur pour 14mm extérieur) fermés par un ensemble septum en **téflon** (seul composant au contact du milieu intérieur de la colonne, et donc en matériau résistant au TCE), rondelle et capuchon (cf. Fig. III.4)

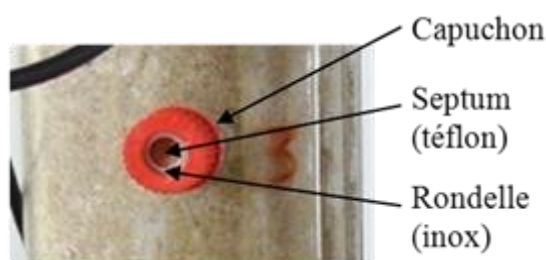


Fig.III. 4 : Détail d'un point de piquage

Des tests de mise en contact de TCE avec ces septa ont confirmé leur résistance au polluant.

Dans la colonne, deux séries de six piquages ont été réalisées. Les points de piquage en haut et en bas de colonne sont inclinés (cf. Fig.III. 3) afin de pouvoir réaliser des prélèvements précisément aux points d'intérêt (base et haut du sable). En cavité amont, quatre points de piquage sont nécessaires : un pour la sonde de température, un pour le tuyau de la sonde de pression, un pour l'injection du TCE en phase organique en début d'essais, puis pour la prise d'air, et un dernier pour les prélèvements. En cavité aval, cinq points de piquage ont été prévus: un pour la sonde de température, un autre pour le tuyau de la sonde de pression, un pour les prélèvements et deux pour les circulations d'air.

Un **support spécifique** a été fabriqué à l'IMFT (cf. Fig.III.5) afin de maintenir en position la colonne lors des expériences et de limiter les sources de vibrations risquant de perturber le transfert de TCE gazeux dans le milieu poreux. Il comprend une plaque d'inox de 2cm d'épaisseur, une tige *Norcan* sur laquelle est fixée la colonne au moyen de deux colliers de maintien en plexiglas et deux poignées pour faciliter le transport du dispositif expérimental. Le poids important du portoir et les grandes dimensions de la plaque d'inox garantissent une bonne **stabilité spatiale** de la colonne.

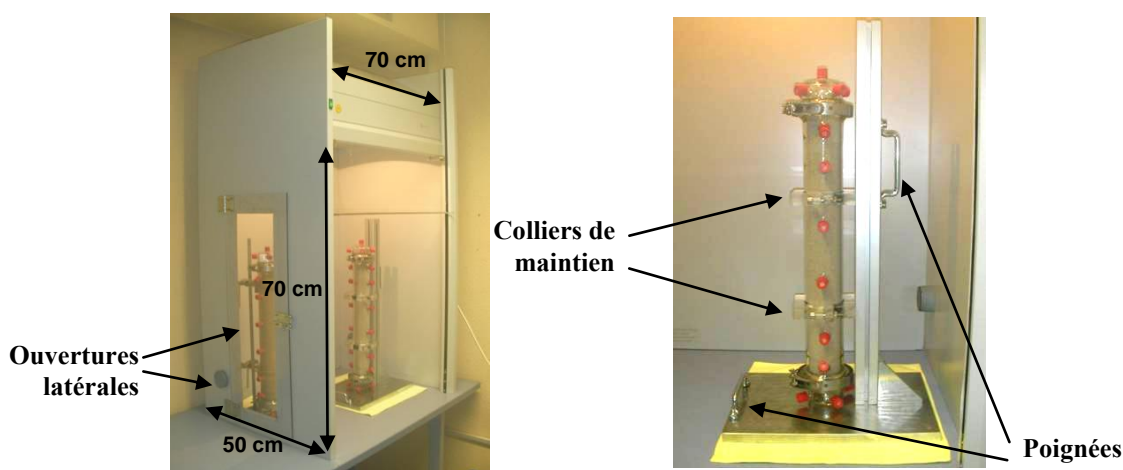


Fig.III. 5 : Hotte et système de maintien des colonnes.

Pour des raisons de sécurité, les expériences de cette étude ont dû être réalisées sous **hotte aspirante**. Nous avons donc installé une hotte de marque *Kottermann* (cf. Fig.III. 5), équipée d'un système de régulation du débit d'aspiration, et sur laquelle nous avons fabriqué une porte latérale afin de pouvoir effectuer des prélèvements sur les côtés ainsi que deux ouvertures en bas de hotte pour faire passer des câbles.

Parmi les différents cas envisagés dans cette étude, en particulier dans les expériences « cas complet » (sable + béton, chapitre VII), il avait été initialement envisagé de traiter aussi le cas avec une teneur en eau résiduelle. Cependant, suite à une défaillance technique du caisson climatique du laboratoire après la mise au point du protocole de remplissage, ce cas n'a pas pu être traité, et

l'ensemble de l'étude a été effectué dans des milieux secs, condition la plus « défavorable » en matière de transferts de polluant (transfert facilité, et donc plus important). La méthode d'imposition de saturation résiduelle en eau dans la colonne de sable est présentée en annexe A-4.

## 2.2 Instrumentation

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les études sur le transfert de TCE en ZNS ont largement démontré l'impact de la **température** (Lyman et al., 1990; Grathwohl, 1998...) et d'éventuelles variations internes de **pression** (Altevogt et al., 2003) sur les mécanismes de transport et d'échanges entre phases de ce polluant. Ces paramètres ont donc été suivis en continu lors de nos expériences (réalisées en salle climatisée). Les sondes et capteurs ont été choisis, en collaboration avec Solenn Cotel, afin de permettre un suivi en continu des paramètres, avec une bonne précision. Ces instruments de mesure sont décrits précisément en annexe A-3.

## 2.3 Prélèvement et analyse des concentrations en TCE

La mesure des concentrations est un point clé de cette étude, la mise au point du protocole analytique a donc reçu une attention particulière, et est présentée en détail.

### 2.3.1 Prélèvement et manipulation pré-analyse

Les protocoles de prélèvement doivent répondre aux contraintes suivantes :

- Perturbation minimale du milieu : volume prélevé / nombre de prélèvements ;
- Facilité et rapidité de mise en œuvre et conditionnement ;
- Répétitivité des prélèvements et mesures associées.

Suite aux tests réalisés par Cotel, nous avons choisi d'utiliser des seringues SGE, avec des aiguilles étanches au gaz. Ce modèle de seringue ne dispose pas de vanne pouvant être fermée afin d'empêcher les pertes de gaz, mais une fois le prélèvement effectué, nous l'injectons directement dans un flacon pour dissolution, cet équipement n'est donc pas nécessaire.

Suite aux travaux d'Emonet (2003); Cotel (2008), et nos propres tests, nous avons observé qu'afin d'obtenir une répétabilité maximale, quelques précautions sont à prendre lors des prélèvements :

- le prélèvement doit se faire en tirant le piston de la seringue doucement, sans à-coups, et il est nécessaire d'attendre 10 secondes avant de retirer l'aiguille de la colonne (temps de relaxation du gaz dans la seringue) ;
- Lors de l'injection du prélèvement dans le solvant, l'idéal est de placer le flacon « tête en bas », et d'injecter lentement le gaz, de telle sorte que de petites bulles soient visibles. Puis il est important de rincer l'aiguille en re-prélevant et réinjectant le solvant une dizaine de fois dans le flacon ;
- Il convient d'agiter les flacons de solvant-TCE au minimum 15 min (à l'aide d'un agitateur), puis de les analyser assez rapidement (dans l'heure), afin d'éviter toute fuite.

La préparation méticuleuse des flacons de solvants, du matériel (nettoyé), et de la méthode chromatographique est également essentielle.

### 2.3.2 Chromatographie en phase gazeuse (GC/ECD)

La concentration en TCE des prélèvements est analysée par chromatographie en phase gazeuse (cf. annexe A-5 pour plus de détails sur cette méthode d'analyse) avec un détecteur à capture d'électrons (Fig.III. 6), particulièrement adapté pour la détection des composés chlorés.

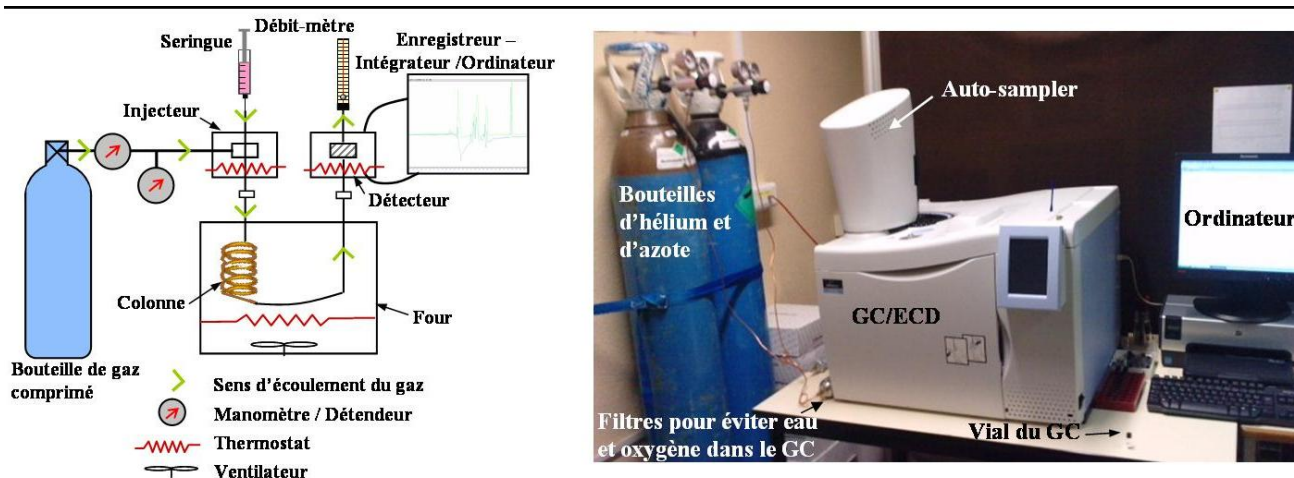


Fig.III. 6 : Schéma de fonctionnement d'un chromatographe, et photographie du GC/ECD de l'IMFT.

Les caractéristiques de l'appareil utilisé sont précisées dans le Tableau III. 3.

Tableau III. 3 : Caractéristiques du GC/ECD utilisé

Constituants		Configuration
Appareil de chromatographie		Clarus 500 (Perkin Elmer) avec passeur d'échantillons
Injecteur		Programmable en température / à division (Split)
Colonne	Généralités	Capillaire et apolaire / L=30m / $\Phi_{int}=0,25mm$
	Phase	5% diphényl - 95% diméthyl polysiloxane (Elite 5)

<b>Gaz</b>	<b>Migration dans la colonne</b>	Hélium (Pureté N50)
	<b>Fonctionnement détecteur</b>	Azote (Pureté N50)
<b>Logiciel</b>		« Total Chrome navigator »

### 2.3.3 Mise au point, et description de la méthode chromatographique utilisée

Le nombre de prélèvements au cours d'une expérience étant important, la méthode mise au point doit permettre d'obtenir rapidement une bonne résolution. D'autre part, la gamme de concentration couverte par cette méthode doit être étendue, car les valeurs de concentrations atteignables par nos prélèvements vont des traces (quelque  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ) à la saturation ( $0,419 \text{ g.l}^{-1}$ ).

Afin de répondre à ces contraintes, plusieurs paramètres du chromatographe ont été optimisés par une étude de sensibilité. Pour cela, plusieurs composantes du système ont été modifiées : températures de l'injecteur, du four, et du détecteur, débit de gaz vecteur dans la colonne, ratio de division (split), atténuation.

La **température de l'injecteur**, doit être suffisamment élevée pour provoquer une vaporisation rapide du composé introduit dans l'insert sous forme liquide. Nous avons choisi une température de  $230^{\circ}\text{C}$ .

La **température du four** (colonne chromatographique), va influencer sur le temps d'élution des composés : en effet, plus la température est élevée, plus les composés vont sortir rapidement. L'utilisation d'une température élevée permet donc de diminuer les temps d'analyse. Toutefois, une température trop élevée peut engendrer une coélution des pics de TCE et du solvant. D'autre part, l'utilisation d'une température constante évite les pertes de temps dues à la montée ou descente de température au début et à la fin de chaque analyse, nous avons donc choisi une température constante de  $80^{\circ}\text{C}$ .

La **température du détecteur**, doit être élevée et constante pour une meilleure détection et une stabilité du signal optimale. Après différents essais, nous avons choisi une température de  $350^{\circ}\text{C}$ .

Le **débit de gaz vecteur** dans la colonne, donc la vitesse du gaz vecteur (l'azote), influe sur la vitesse d'élution, donc sur la durée d'analyse et la sensibilité de la détection.

Le **rapport de division (ratio de split)** : une mesure avec un GC quelconque est nettement plus reproductible en « mode division d'échantillon » (split), qu'en mode injection directe ou « on column ». Une entrée de gaz dans la colonne avec un ratio de split 1/15 de la quantité injectée, est le plus faible rapport de division, c'est donc ainsi que nous avons programmé le GC.

Le **volume injecté** est en partie déterminé par le type d'injecteur et la technique d'injection choisie. Nous utilisons un Autosampler (passeur automatique), qui permet d'obtenir une excellente reproductibilité (écart-type entre résultats compris entre 0,6 et 3% selon les niveaux de concentration). Dans le cas d'une injection en split, le volume maximal d'injection est de 1  $\mu\text{L}$ . L'injection doit être rapide. Il est possible de réduire le volume injecté, afin d'éviter une surcharge de la colonne et/ou une saturation du détecteur. Nous avons choisi d'injecter la totalité d'une seringue de 0,5  $\mu\text{L}$ .

Le **solvant d'analyse** : étant donné la nature et la quantité de nos échantillons de TCE, un conditionnement particulier des prélèvements est nécessaire.

Nos prélèvements étant gazeux, il serait possible de les injecter directement, manuellement, dans le chromatographe. Cependant, le nombre de prélèvement par série, et par colonne est trop important et le temps de les analyser tous, un par un, empêcherait d'effectuer un prélèvement toutes les heures, ce qui est nécessaire au début du transfert. Cette méthode est donc trop lente par rapport à notre rythme de prélèvement. Les prélèvements auraient ainsi dû être stockés en attendant leur analyse, or le stockage d'échantillons gazeux est très difficile. Après quelques essais, qui nous ont révélé de forts problèmes de reproductibilité, nous avons considéré cette méthode comme non utilisable, et avons considéré une autre approche afin de conserver les échantillons quelques heures, sans modification chimique, ni perte.

Les prélèvements gazeux sont mis en contact avec un solvant afin de piéger les molécules de TCE. Le solvant choisi doit avoir une excellente affinité avec le TCE, afin de permettre un piégeage rapide et sans formation de co-produits, avoir un temps de rétention bien distinct de celui du TCE afin d'éviter la coélution des pics lors de l'analyse au GC, et si possible être facile d'utilisation et bon marché, car de grandes quantités sont utilisées.

Dans la littérature, différents solvants sont employés (cf. chapitre I). Nous avons réalisé des essais avec les deux solvants les plus utilisés pour le TCE : le méthanol, et l'hexane (cf. Tableau III. 4), et avons finalement choisi d'utiliser le méthanol, son seul inconvénient étant sa non solubilité avec l'eau. Mais nos expériences étant réalisées dans des conditions sèches (ou à saturation résiduelle), nos prélèvements sont uniquement gazeux, donc ce problème n'est pas gênant.

**Tableau III. 4: Résumé des avantages et inconvénients des solvants méthanol et hexane, pour l'analyse du TCE en chromatographie.**

Solvant	Méthanol	Hexane
<b>Avantages</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Très bonne affinité avec le TCE,</li> <li>• Moins volatile que l'hexane,</li> <li>• Utilisé aussi pour le lavage de la colonne et pour les études de sorptions → utilisation d'un seul solvant,</li> <li>• Moins cher.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Très bonne affinité avec le TCE</li> <li>• Soluble avec l'eau → peut être utilisé comme solvant même s'il y a présence d'eau</li> </ul>
<b>Inconvénients</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Non soluble avec l'eau</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Très volatile → Préparation des étalons et des flacons de dilution moins facile.</li> <li>• Mauvais pouvoir extractif → Ne peut pas être utilisé pour les études de sorption</li> </ul>



En partant de la méthode utilisée par Cotel (2008), et après discussions avec des spécialistes en chromatographie et une série de tests, nous avons mis au point la méthode présentée dans le Tableau III. 5.

**Tableau III. 5 : Paramètres de la méthode d'analyse du TCE en GC/ECD**

Paramètres	Valeurs retenues
Solvant d'analyse	Méthanol
Température de l'injecteur	230°C
Température du four	80°C
Durée d'une analyse / entre deux analyses	6,1 min
Température du détecteur (ECD)	350°C
Mode / Ratio de division	Split / 15
Débit de la colonne	50ml.min <sup>-1</sup>
Volume de l'échantillon injecté	0,5 µl
Rinçage de la seringue / Pompage de l'échantillon	0(pré) et 6(post) / 6(pomp)

### **Résumé du protocole de mesure:**

Des prélèvements de gaz de 250 µl sont effectués avec une **microseringue** (marque SGE), et dissouts dans des petits flacons de verre contenant 10 ml de méthanol. Les flacons sont ensuite agités pendant 15 minutes, à l'aide d'un agitateur rotatif incliné de 45° tournant à 1tour/s (i.e., pas trop vite pour éviter une force centrifuge qui limiterait l'effet d'agitation recherché), avant d'être analysés.

L'analyse du TCE se fait par chromatographie gazeuse, avec un détecteur à capteur d'électron (**GC/ECD** de marque *Clarus 500, PerkinElmer*, Waltham, MA; équipé d'une colonne capillaire « Elite 5 » et d'une tête d'échantillonnage automatique). Pour l'analyse du TCE, la température de l'injecteur a été fixée à 230 °C, la température du four étant maintenue constante à 80 °C et la température du détecteur à 350 °C. La durée totale pour l'analyse du TCE est de 6,1 minutes. Pour chaque échantillon, l'analyse est répétée deux fois, et 0,5 µL est injecté avec un « split » de 1/15. La reproductibilité de l'analyse présente un écart-type moyen de 1,8%.

La méthode d'étalonnage du chromatographe est présentée en annexe A-5.

## **2.4 Prédimensionnement des essais**

Avant le lancement des expériences, nous avons réalisé (avec Comsol Multiphysics<sup>®</sup>, décrit en annexe B-2), des tests de dimensionnement, ayant pour buts de :

- (i) prévoir la **durée des expériences**. A ces fins, nous avons retenu deux temps caractéristiques : celui tel que  $C_{\text{aval}}=0,1.C_{\text{amont}}$  (noté  $t_{10}$ ) ; et le temps d'obtention du régime permanent tel que  $C_{\text{aval}}=0,99.C_{\text{amont}}$  (noté  $t_{\text{perm}}$ ),



- (ii) adapter les **modalités de prélèvement** des échantillons et **d'analyse** aux teneurs en TCE attendues. Un compromis devait être trouvé entre un maximum de points de mesure et le minimum de perturbation du déroulement des essais (un volume total prélevé égal à 3% du volume de fluide présent dans le dispositif a été retenu comme limite).

Le **modèle simplifié** développé pour le dimensionnement résout seulement l'équation de transport, dans le cas d'un système monophasique, où seul le mécanisme de diffusion est pris en compte (convection et échanges entre phases négligés ici car d'importance moindre dans les transferts dans ce cas). Il s'agit donc de résoudre la loi de Fick (équation II.5). Celle-ci est résolue en molarité et en régime transitoire.

Concernant la géométrie, trois sous-domaines de propriétés physico-chimiques différentes ont été définis : les deux cavités remplies de gaz et un ensemble unique sable+fritté (ces éléments ayant des propriétés proches). Chacun des sous-domaines est défini par une valeur de porosité, de saturation en fluide, de tortuosité et de coefficient de diffusion (cf. Fig.III.7), à une température de 20°C. L'ensemble du dispositif expérimental ayant une symétrie de révolution d'axe vertical, une géométrie 2D-axisymétrique a été utilisée.

Le maillage utilisé dans la discrétisation correspond à des triangles d'un centimètre de côté environ. Le pas de temps retenu est de 500s. Les conditions aux limites sont détaillées dans la Fig.III.7. La frontière correspondant au haut de la cavité aval est de type flux nul (condition de Neumann) tandis que la frontière correspondant au bas de la cavité amont est de type concentration maximale dans le gaz (condition de Dirichlet). La volatilisation du TCE<sub>p</sub> dans l'air est considérée comme instantanée.

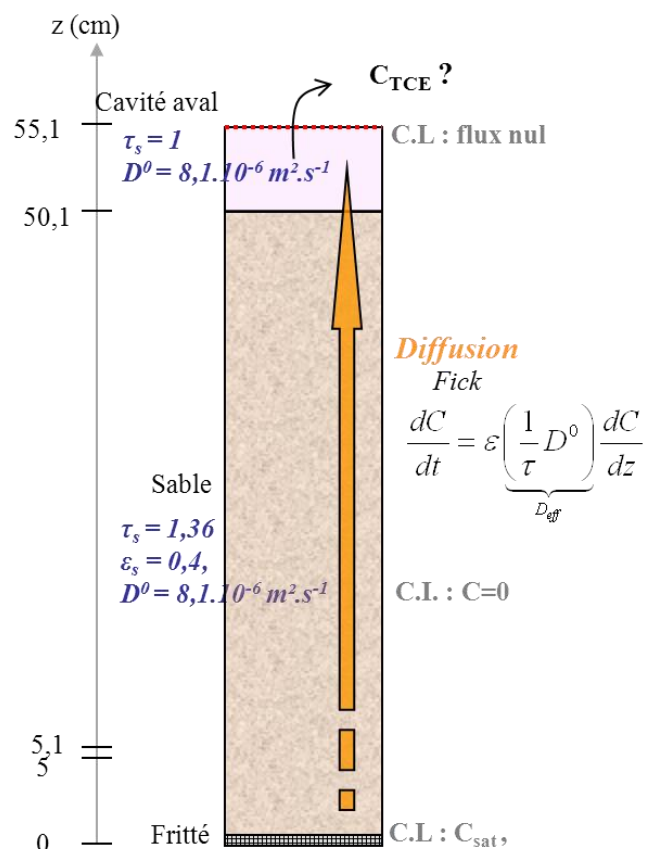


Fig.III. 7: Conditions limites, initiales, et valeurs des paramètres utilisés dans la résolution sous Comsol pour le pré-dimensionnement des essais.

Les coordonnées des huit points de prélèvement sont dans le Tableau III. 6 :

Tableau III. 6 : Coordonnées des points de prélèvement dans la colonne de sable.

Points ( $r=0,2$ )	P1 – Cavité amont	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8 - Cavité aval
Coordonnée $z$	-0.0427	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6

Les résultats du modèle de dimensionnement sont présentés en Fig.III.8.

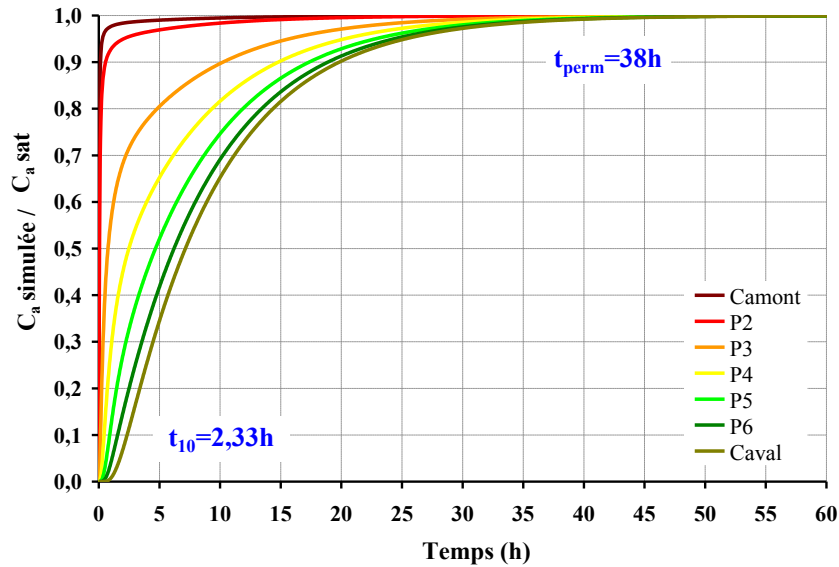


Fig.III. 8: Simulation de l'évolution temporelle des concentrations en TCE dans la colonne (pour un modèle en diffusion simple, i.e., sans advection)

Il en ressort que le temps pour atteindre le **régime permanent** est de **38h**, tandis que  $t_{10}$  vaut d'environ 2h. Selon la simulation, l'expérience de transfert de TCE à travers un sable sec doit donc durer environ **4 jours**, et il faut prévoir : 1 jour de prélèvements fréquents afin de qualifier le régime transitoire, et 3 jours avec deux puis un prélèvement journalier afin de suivre correctement l'évolution de la concentration, et de connaître précisément la concentration d'équilibre.

*Ce dimensionnement a permis de mettre en place efficacement l'expérience dont les résultats sont présentés dans la partie suivante.*



### 3 RESULTATS EXPERIMENTAUX DU TRANSFERT DANS LE SABLE SEC

Coupler expériences et simulations numériques est un moyen efficace de compréhension fine des transferts quels qu'ils soient. Dans cette partie, sera d'abord présenté la réalisation des essais expérimentaux, puis leur interprétation numérique.

Nous avons mené en parallèle deux expériences de diffusion (notées A et B) de TCE à travers du sable sec.

#### 3.1 Mise en place des expériences : essais A & B

Le remplissage du sable dans la colonne est effectué à sec comme décrit en partie 3.4 de ce chapitre. Le TCE<sub>p</sub> a été injecté en bas de cavité amont au moyen d'une seringue en verre de 50ml. Le volume injecté est d'environ 20ml.

Le volume maximum de gaz qu'il est possible de prélever au cours de l'essai (afin que le **volume total de prélèvements** dans le sable ne dépasse pas **3% du volume** de fluide présent dans le milieu poreux) est de 17,5ml, ce qui fait 70 échantillons de 250μl ou encore 11 séries de 6 prélèvements de 250μl (les prélèvements réalisés au point P7 affectant le volume d'air de la cavité aval ne sont pas à considérer dans ce décompte). Nous avons choisi de consacrer 7 séries à la description du régime transitoire et 4 à celle du régime permanent. Le plan d'échantillonnage est détaillé dans le Tableau III. 7.

Tableau III. 7: Planning d'échantillonnage

Objectifs	Nombre	Heure / Lieu
<i>Vérifier l'absence de pollution initiale au TCE</i>	1 série de 2 prélèvements	0h P1 et P2
<i>Qualifier le régime transitoire</i>	7 séries de 7 prélèvements	1h, 2h, 4h, 6h, 9h, 13h et 24h P1, P2, P3, P4, P5, P6 et P7

<b>Déterminer la valeur de pallier</b>	4 séries de 7 prélèvements	34h, 48h, 58h et 72h. P1, P2, P3, P4, P5, P6 et P7
--	----------------------------	---

### 3.2 Résultats des essais

La **température** est restée relativement **stable** durant les 3 jours d'essai (cf. Fig.III. 9-a). Sur cette période, la température moyenne a été de  $22,4^{\circ}\text{C} \pm 0,86^{\circ}\text{C}$  ; température qui sera retenue pour les simulations. Au regard de l'impact qu'à la température sur la convection, il pourrait être intéressant d'améliorer la stabilité de ce paramètre. La climatisation de la salle où se déroulera la suite des essais devra nous permettre d'y parvenir. Notons également que les sondes du thermohygromètre ont indiqué des valeurs très proches pour les deux colonnes : moyenne de  $22,3^{\circ}\text{C} \pm 0,3^{\circ}\text{C}$  pour l'une et de  $22,5^{\circ}\text{C} \pm 0,3^{\circ}\text{C}$  pour l'autre. La variation de pression relative sur la durée de l'essai est de 1,2Pa (Fig.III. 9-b), ce qui est tout à fait satisfaisant. Nous voyons également sur ce graphique que les prélèvements ont un impact sur la pression relative, mais que la modification de la pression engendrée est de faible durée et de faible amplitude (0,3 Pa). Notons que nous ne disposons alors que d'un capteur de pression, positionné sur la colonne B.

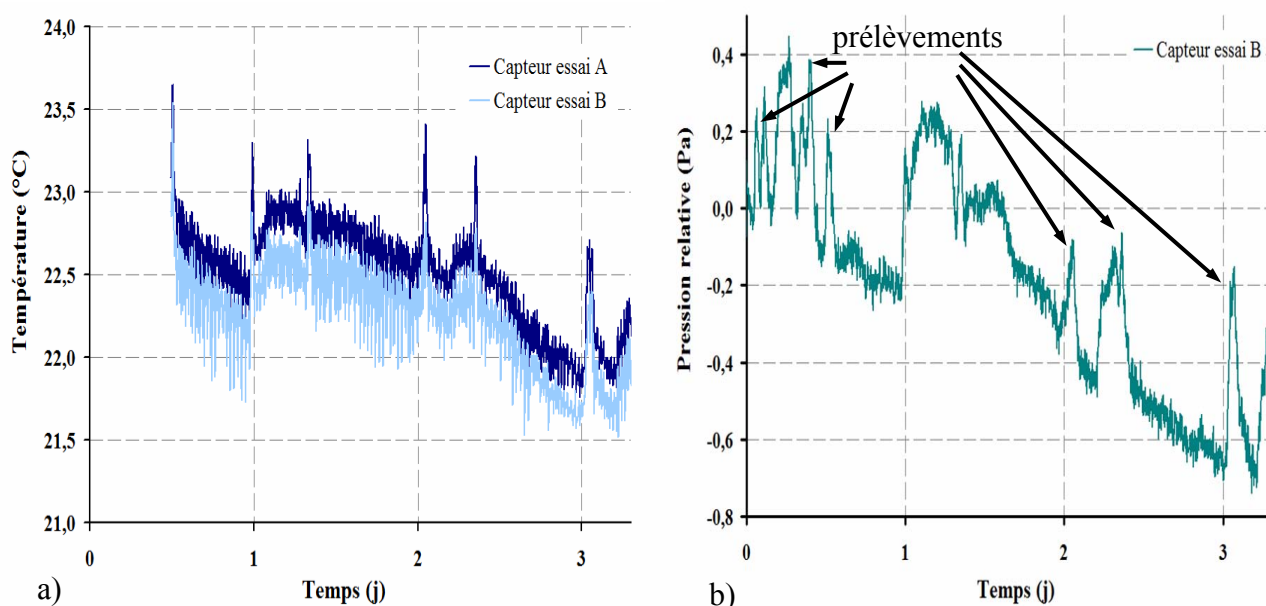


Fig.III. 9 : a) Evolution temporelle de la température - essais A & B,  
b) Evolution temporelle de la pression relative

Les courbes de diffusion dans le sable, issues de l'analyse des prélèvements aux points P1 à P7 sont présentées dans la Fig.III. 10.

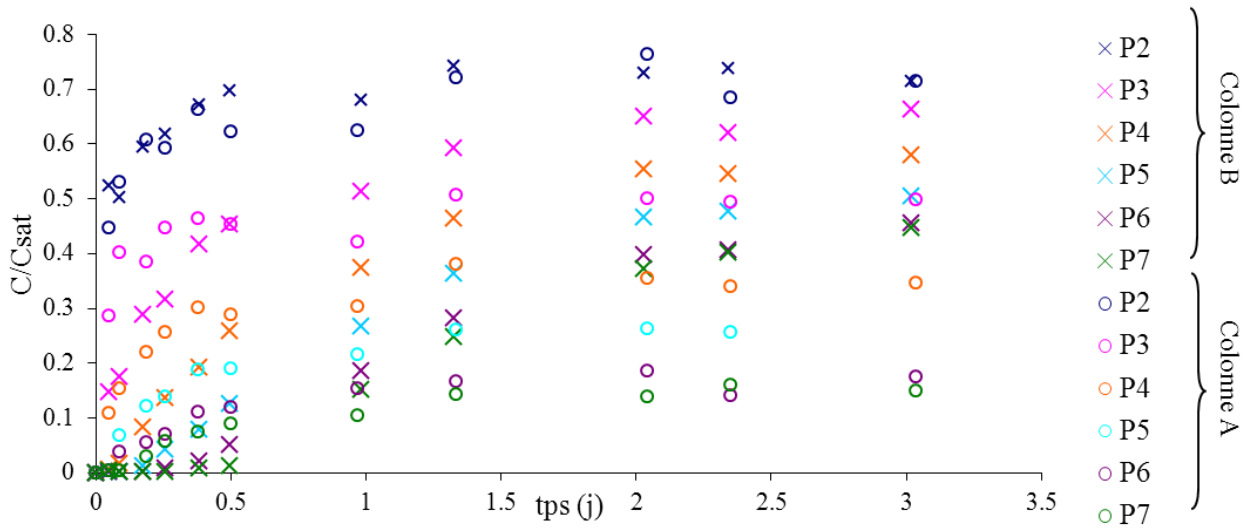


Fig.III. 10: Evolution temporelle des concentrations aux sept points de prélèvement - essai A et B

Pour plus de clarté, les résultats d'une seule expérience (la A) sont donnés en exemple dans la Fig.III. 11, et une autre forme de présentation est proposée en Fig.III. 12 (pour les résultats de la colonne B).

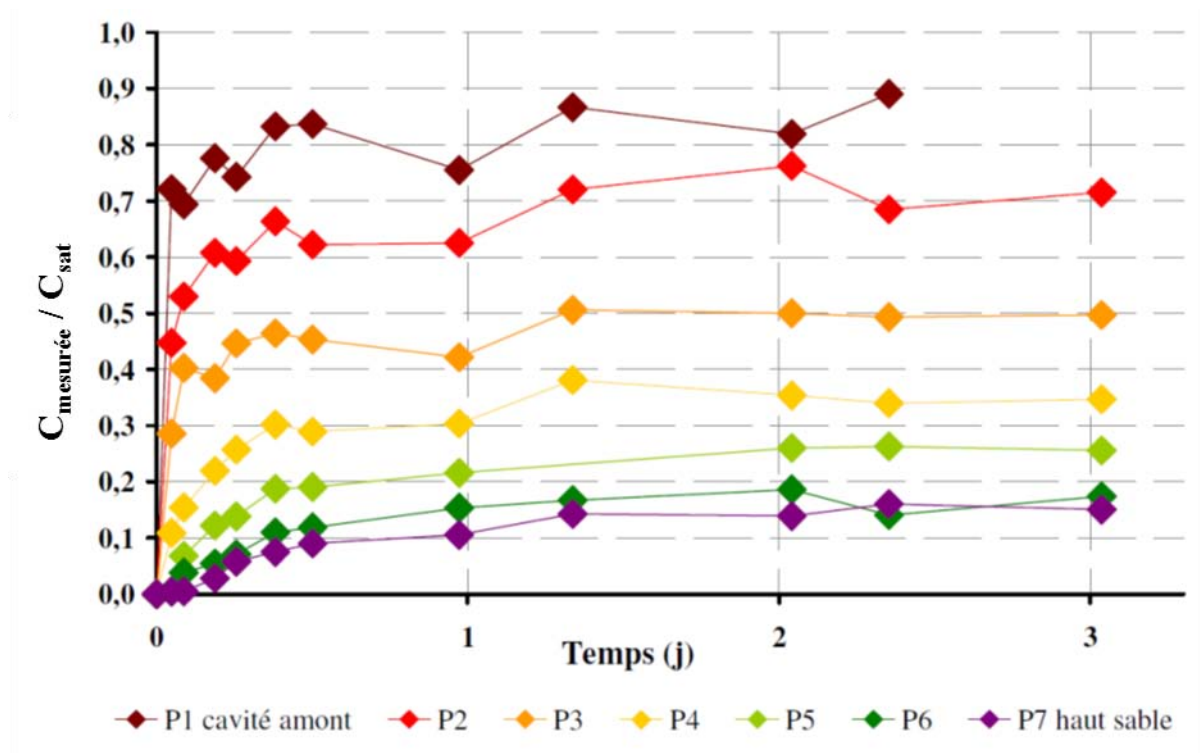


Fig.III. 11 : Résultats expérimentaux de la colonne A. (P1 = Bas de la colonne, P7 = haut)

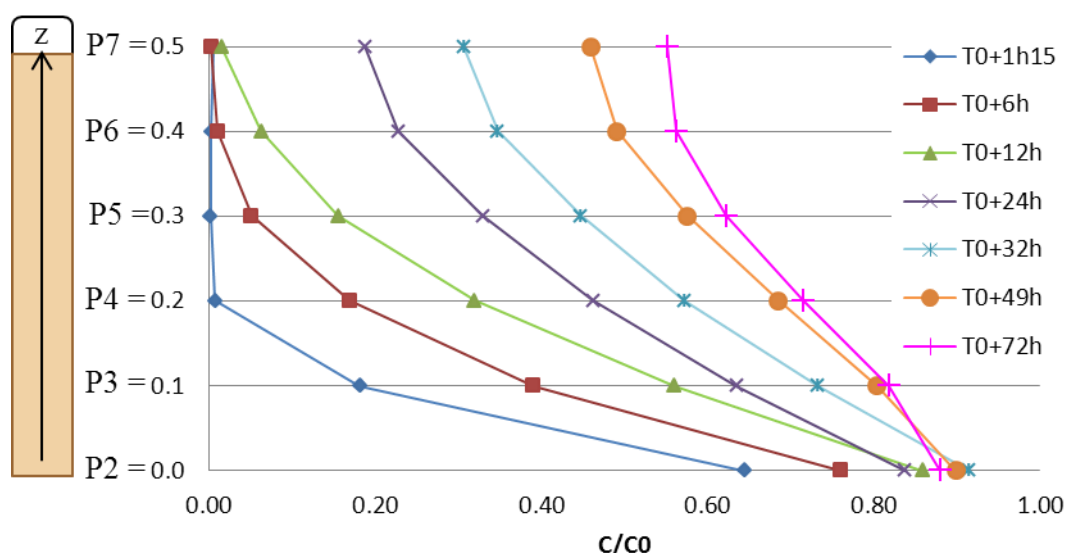


Fig.III. 12 : Résultats expérimentaux de la colonne B : concentration relative en fonction de la hauteur de colonne, pour différents instants après l'injection du TCE ( $T_0$ )

Logiquement, pendant le régime transitoire, les concentrations sont d'autant plus basses qu'on s'élève dans la colonne. Cette remarque reste également valable au régime stationnaire, en raison de l'impact des effets gravitaires. En effet, le TCE étant plus lourd que l'air, la masse volumique du mélange air-TCE augmente avec la concentration en TCE, et l'augmentation de cette masse volumique engendre un phénomène d'advection gravitaire, qui réduit la diffusion du TCE vers le haut de la colonne. Plus l'altitude est élevée dans la colonne, plus cet effet est marqué. Notons également que ces courbes sont **peu bruitées**, ce qui traduit que l'expérience n'a pas subi de perturbation ponctuelle majeure lors des prélèvements.

Le point de prélèvement P1 se situant à l'interface TCE<sub>p</sub>-vapeur de TCE, les variations de concentration qui y sont enregistrées nous renseignent sur le caractère **non instantané** du mécanisme de volatilisation. Cette remarque associée au fait que ce sont les transferts à travers le milieu poreux que l'on souhaite étudier, nous a conduit à utiliser comme **condition à la limite** amont les concentrations expérimentalement mesurées en P2 (point situé à la toute base du sable) au lieu d'une condition de saturation, la description locale du comportement du TCE en cavité amont n'étant pas essentielle dans cette étude.

On remarque des différences entre les concentrations mesurées dans la colonne A et dans la colonne B. Ces différences sont d'autant plus marquées pour les points situés en haut de la colonne. En particulier, la concentration est plus élevée dans la colonne B pour les points P6 et P7. Ces divergences peuvent avoir plusieurs raisons :

- Un remplissage des colonnes un peu différent entre les deux colonnes. (2380 g de sable dans la colonne A, contre 2401 g dans la colonne B)
- Ces deux expériences n'ont pas pu être réalisées dans la hotte car celle-ci était encore en cours de montage. Nous avons donc réalisé les expériences à côté d'une hotte trop petite pour



contenir les colonnes en hauteur, et relié les cavités amont et aval à cette hotte par des tuyaux flexibles. La colonne A était située plus près de la zone d'extraction de l'air, ce qui a pu engendrer de légères différences de pression, différences que nous n'avons pas pu observer car le seul capteur de pression disponible lors de l'expérience était sur la colonne B.

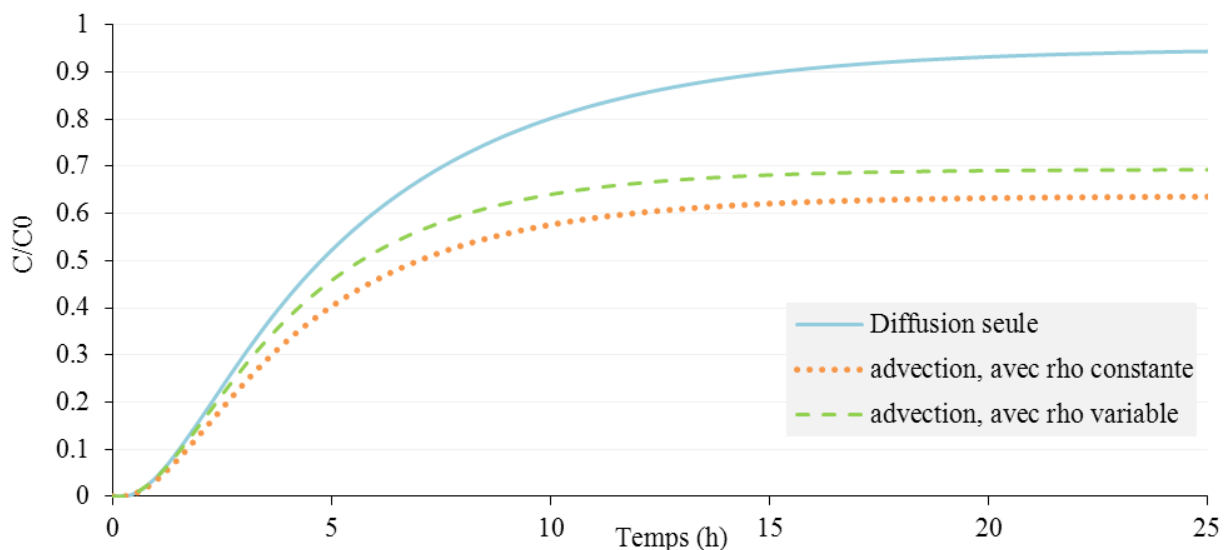
### 3.3 Validation des modèles numérique

Ces essais ont été reproduits par simulation numérique directe pour vérifier qu'ils permettent de décrire correctement les transferts dans la colonne de sable.

Le seul mécanisme d'échange entre phases qui doit être considéré dans ces essais, sans présence d'eau, est la sorption sur le sable, tandis que les modes de transport restent la diffusion et les mouvements convectifs liés aux effets gravitaires. La sorption est considérée comme suivant une isotherme linéaire (eq. II.30).

#### 3.3.1 Nécessité d'un modèle complet

Nous voyons sur la Fig.III. 8, que le modèle simplifié utilisé pour le pré-dimensionnement, et ne tenant pas compte de l'advection gravitaire, donne des concentrations finales proches de la saturation, tout le long de la colonne. Or, les résultats expérimentaux ne concordent pas avec cette observation. Effectivement, comme nous l'avons vu, il a été démontré (Cotel, 2011) que l'effet de l'advection gravitaire est non négligeable. Cet effet est bien visible si nous comparons des simulations dans une colonne de sable, avec et sans prise en compte de l'advection gravitaire (cf. Fig.III. 13).



**Fig.III. 13 : Comparaison de la concentration obtenue dans la cavité aval d'une colonne de sable, en résolvant l'équation de diffusion seule ou l'équation de convection-diffusion couplée, i.e., en prenant en compte l'advection**

gravitaire, et avec une masse volumique de mélange de gaz constante ( $\rho=1,53$ , masse volumique à la saturation en TCE) ou variable (selon la relation de Thomson et al., 1997, cf. équation I.1).

Sur la Fig.III. 13, l'impact de la prise en compte de la variation de la masse volumique du mélange de gaz (air-TCE) est également visible, et non négligeable. En effet, la modélisation avec une masse volumique constante est conduite pour la masse volumique maximale, i.e., à saturation en TCE, et implique donc un effet d'advection gravitaire plus marqué qu'avec la masse volumique variable qui est, en moyenne plus faible que la masse volumique à saturation.

La Fig.III. 14 permet d'apprécier l'importance des différents flux dans le transfert, et de comprendre qu'en régime permanent, la diffusion (flux diffusif :  $\mathbf{j} = -\mathbf{D}\nabla C$ ) est contrebalancée par le flux advectif gravitaire ( $V C$ ) qui tend à faire descendre le TCE, d'où un équilibre qui n'atteint pas la concentration injectée à la base de la colonne. Les molécules qui montent dans la colonne par diffusion sont amenées vers le bas par l'advection.

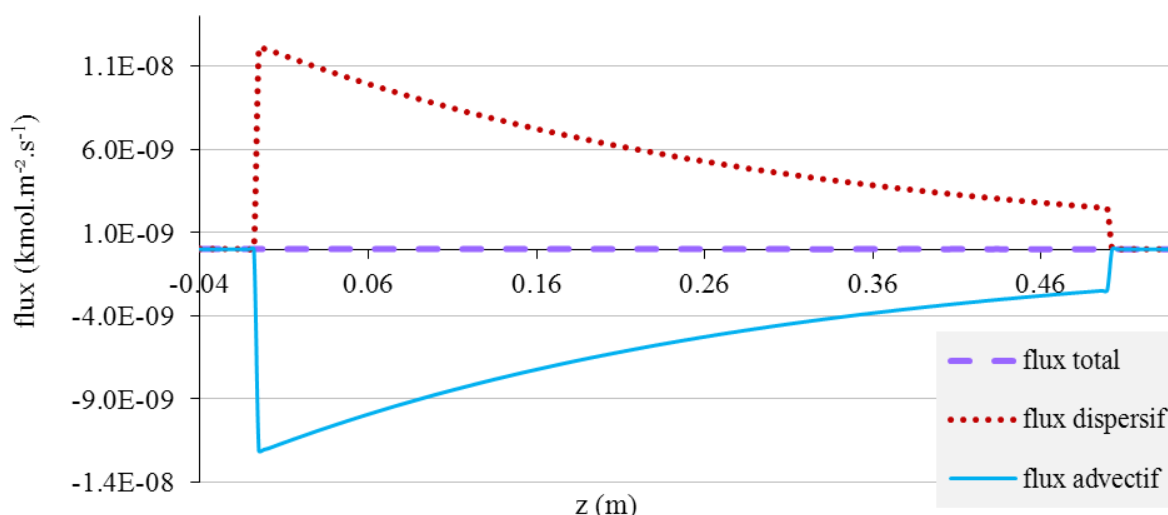


Fig.III. 14 : Comparaison des flux diffusif, advectif, et total, en régime permanent, le long de la colonne ( $z$ ).

L'influence de l'advection gravitaire n'est donc définitivement pas négligeable dans notre cas, et elle sera prise en compte dans le reste de l'étude concernant des transferts.

### 3.3.2 Conditions du modèle

La géométrie est du même type que celle utilisée pour le prédimensionnement : deux sous-domaines avec des propriétés physico-chimiques différentes ont été définis (Fig.III. 15) : la cavité aval et le sable. Chaque sous-domaine est défini par une valeur du jeu de paramètres qualifiant le transport et les échanges entre phases (cf. tableau III.8). Nous avons travaillé en 2D-axisymétrique.

Pour modéliser notre expérience, nous résoudrons donc :

Dans le sable, les équations du transport et de l'écoulement, de façon couplée.

Dans la cavité aval, il faudrait, en toute rigueur, résoudre de façon couplée l'équation de transport et celle de Navier-Stokes pour tenir compte de la convection gravitaire en l'absence de milieu poreux. Cependant, pour des raisons de simplicité de mise en œuvre et d'éloignement de ce sous-domaine vis-à-vis de la zone source, nous avons négligé, dans un premier temps, le mécanisme de convection gravitaire et donc uniquement résolu l'équation du transport, sans traiter la dynamique. Cette cavité étant dans l'expérience complètement fermée, une condition de flux nul est imposée.

Les mailles sont des triangles d'environ un millimètre de côté. Le pas de temps retenu est de 100s. Les conditions aux limites de l'équation de transport sont identiques à celles du modèle de dimensionnement sauf pour la condition à la limite du bas de colonne où l'on impose les **concentrations mesurées au point P2** (après "lissage"), tandis que pour l'équation décrivant l'écoulement : une pression générée par le poids de la colonne d'air est imposée en bas et en haut du sable (condition aux limites traduisant la continuité entre l'air des cavités et l'air atmosphérique). Une condition initiale correspondant au poids de la colonne d'air a été imposée au sous-domaine sur lequel l'équation de l'écoulement est résolue.

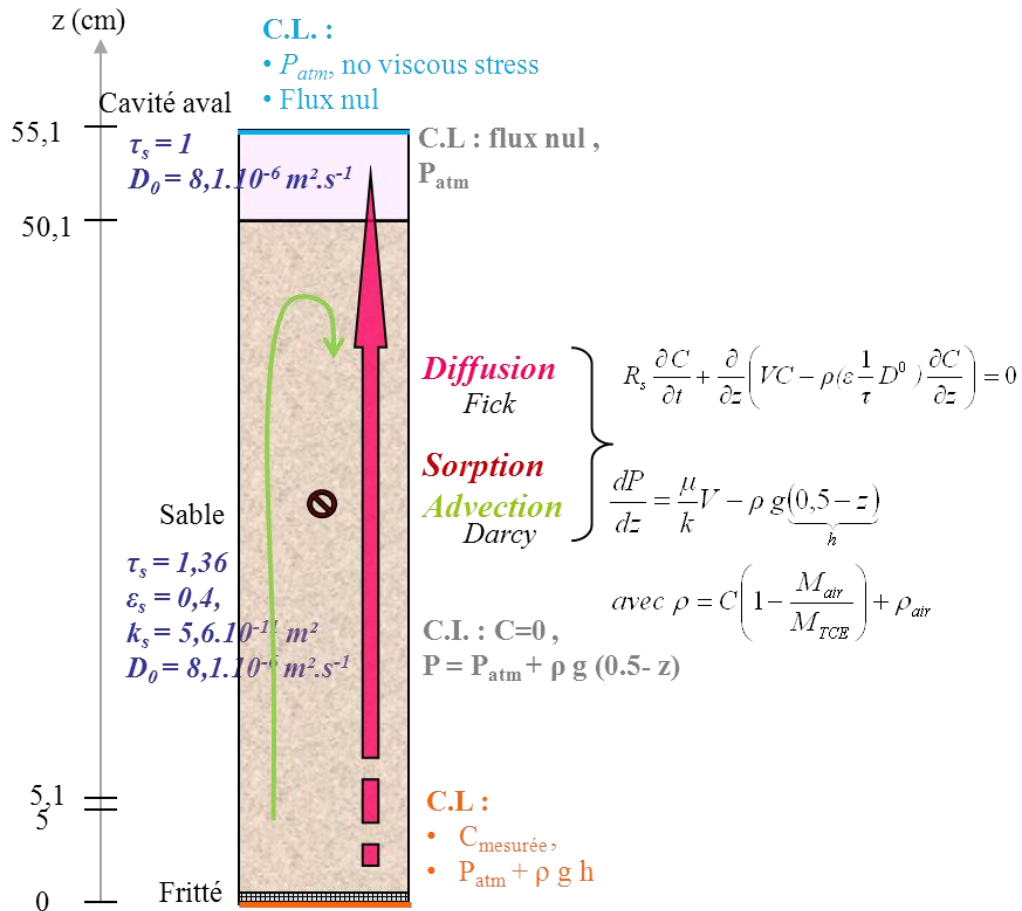


Fig.III. 15: Géométrie et conditions limites de la simulation.

Les paramètres, les conditions aux limites ainsi que l'état initial du modèle sont résumés dans le Tableau III. 8 (ou illustrées dans la Fig.III. 15):

Tableau III. 8 : Paramètres de base, conditions aux limites et état initial de la simulation des essais

Simulation à 22,4°C	Cavité aval	Sable
Equation du transport du soluté (convection-diffusion) – Paramètres		
Saturation en gaz $S_a$	-	1
Porosité $\varepsilon$	-	0,4
Tortuosité vis-à-vis de l'air $\tau_a$ (Millington et Quirk, 1961)	-	1,36
Coefficient de sorption du TCE <sub>a</sub> sur $D_a^o$ (Grathwohl, 1998)	0 m <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup>	1,2.10 <sup>-5</sup> m <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup>
Masse volumique apparente $\rho_b$	0 kg.m <sup>-3</sup>	1590 kg.m <sup>-3</sup>
Coefficient de diffusion à l'air libre $D_a^o$ (Grathwohl, 1998)	8,2.10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	
Concentration initiale - $C_{a,ini}$	0 kmol.m <sup>-3</sup>	
Equation du transport du soluté- Conditions aux limites		
Description	Flux nul sauf pour les frontières internes (continuité) et à la base du sable où l'on impose la concentration expérimentalement mesurée en P2.	
Equation de l'écoulement Darcy) - Paramètres		
Perméabilité intrinsèque - $k^*$	Non résolue	8,6.10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup>
Viscosité dynamique du mélange $\mu_a$ Dépendant linéairement de $C_a$		10 <sup>-5</sup> .(1,81-50,61.C <sub>a</sub> ) Pa.s
Masse volumique $\rho_a$ Thomson et al., 1997		(1,2+102,39.C <sub>a</sub> ) kg.m <sup>-3</sup>
Pression initiale (profil d'équilibre) $P_{a,ini}$		P <sub>atm</sub> +1,19.9,82.(0,5-z)
Equation de l'écoulement - Conditions aux limites		
Description	Non résolue	Flux nul sauf pour les frontières internes où l'on impose une condition de continuité et en bas/haut de colonne où la pression d'équilibre est imposée

### 3.3.3 Résultats

Les résultats de la simulation reprenant les conditions de l'expérience sont présentés en Fig.III. 16, en comparaison avec les résultats expérimentaux.

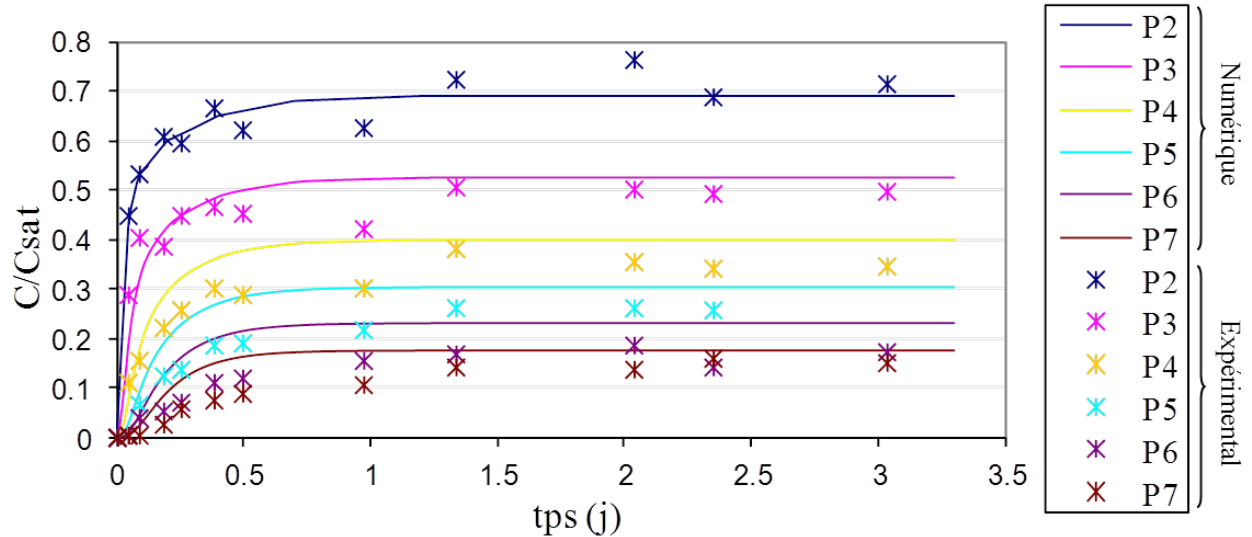


Fig.III. 16: Comparaison des résultats numériques et expérimentaux pour la colonne A.

Pour la colonne A, expériences et simulations donnent des résultats assez proches. Les modèles proposés permettent donc de bien reproduire le comportement de TCE dans la colonne, pour peu que les propriétés des milieux et des fluides soient connues. Cependant, la **simulation surestime** légèrement les concentrations en tous points et en tous temps. Globalement, plus nous montons dans la colonne, plus la surestimation est importante : de 8% au point P3, elle passe à 29% au point P6.

Avec le jeu de paramètre choisi dans les simulations ( Tableau III. 8), le mécanisme de diffusion est un peu trop favorisé (par rapport au phénomène de convection gravitaire). Le coefficient de diffusion effectif réel doit donc être légèrement inférieur à celui utilisé dans les simulations. Il faudra tenir compte de ces résultats préliminaires pour la suite des expériences et modélisations.

L'étude du transfert dans le sable à saturation résiduelle en eau, n'a pas pu être réalisée, pour des raisons techniques (caisson climatique hors service), ceci-dit, d'après les études antérieures (Cotel, 2008 ; Emmonet, 2005) l'impact de la teneur en eau résiduelle s'est avéré faible, ce qui pourrait être vérifié avec des études expérimentales utilisant le protocole présenté en annexe A-4.

## CONCLUSION DU CHAPITRE :

Dans ce chapitre, l'étude des transferts du TCE à travers le sol sec, représenté ici par du sable, a été menée par des expériences de diffusion en colonne confrontées à des simulations numériques, à partir des modèles présentés au chapitre précédent. Ceci a permis, d'une part, de valider le dispositif expérimental de diffusion et le protocole de prélèvement et d'analyse des concentrations, qui sera utilisé dans la suite de l'étude, et, d'autre part, de faire ressortir les grandeurs caractéristiques nécessaires à une bonne modélisation des transferts. Ces caractéristiques sont, pour la plupart, déjà bien connues dans le sable, mais nécessiteront des mesures spécifiques dans le cas du béton, matériau pour lequel beaucoup de données sont manquantes (chapitres suivants).

**CHAPITRE IV :**

**TRANSFERTS DANS  
LA PATE DE CIMENT**





---

## 1 LA PÂTE DE CIMENT DANS LE BÉTON, INTÉRÊT DE SON ÉTUDE

---

Le béton est constitué, en grande partie, de ce que nous appellerons la « pâte de ciment ». C'est dans cette partie que les transferts se font majoritairement.

Pour étudier le transfert d'un polluant dans un milieu, il est indispensable de bien connaître les propriétés physico-chimiques du produit concerné, mais également de pouvoir caractériser la **structure** et **microstructure** (porosité, distribution et taille des pores...) des matériaux poreux traversés, car celles-ci déterminent l'aptitude du milieu à laisser passer des molécules, et, donc, contrôlent le transfert. De telles données ne sont pas toujours disponibles dans la littérature, ainsi nous avons essayé d'obtenir celles manquantes ou imprécises par nous-même en effectuant des mesures sur nos propres échantillons, en commençant par la pâte de ciment. Par ailleurs, le béton n'étant pas un matériau unique, il était important de travailler sur un béton correspondant au programme de recherche FLUXOBAT, dans lequel cette thèse est inscrite.

Nous présentons d'abord succinctement les principales caractéristiques du matériau béton, traité dans le chapitre suivant, pour commencer l'étude, dans ce chapitre par la partie principale du béton : la pâte de ciment.

### 1.1 Le béton, matériau du Génie Civil

#### 1.1.1 Un matériau complexe

Le béton est, juste après l'eau, le **matériau le plus consommé au monde**, chaque habitant de la planète en consomme en moyenne un mètre cube par an (Cudeville, 2011).

La littérature concernant les bétons présentée ici provient des travaux du génie civil (Houst et Wittmann, 1986 et 1989; Gagné, 2000 ; Baroghel-Bouny et al., 2002 et 2005; Reynouard et Pijaudier-Cabot, 2005 ; Ollivier et al., 2008). Le béton est un mélange de ciment, d'eau et de granulats, avec quelques adjuvants possibles en faible proportion.

Le ciment anhydre est essentiellement composé de clinker (constituant, qui résulte de la cuisson d'un mélange composé d'environ 75 % de calcaire et de 25 % de silice), dont la composition majeure

est donnée dans le Tableau IV.1. Lorsque de l'eau est ajoutée au ciment anhydre, une réaction d'hydratation a lieu et forme des produits hydratés solides et poreux :

- 50 à 70% de Silicates de Calcium hydratés (C-S-H), aussi appelé « gel », quasiment amorphes et formant un composé colloïdal ;
- 25 à 27 % de Portlandite ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), qui cristallise essentiellement en plaquettes hexagonales ;
- 7 à 10% d'Aluminates de Calcium et Sulfo-aluminates de Calcium hydratés.

Après durcissement, un béton est donc constitué de **grains juxtaposés, enrobés et liés par la pâte cimentaire** et plus ou moins enchevêtrés. C'est un matériau complexe, pouvant être assimilé à une matrice solide à travers laquelle peuvent percoler des phases fluides.

Le béton est également un matériau particulièrement **évolutif**, qui subit de profondes transformations physico-chimiques au cours du temps, et ce, dès les instants qui suivent sa préparation (notamment la réaction d'hydratation, ainsi que le phénomène de prise).

Considérant le béton en situation stabilisée, trois phases peuvent être identifiées :

- solide : pâte cimentaire (7 à 14 % du volume total) liant les granulats (50 à 80 % du volume total) ;
- liquide : eau libre, absorbée ou capillaire (10 à 20 % du volume total) ;
- gazeuse : air, vapeur d'eau (1 à 6 % du volume total) et polluant éventuel, dans notre étude.

L'eau est un ingrédient fondamental du béton, introduite dans le béton lors de sa fabrication, elle va remplir deux fonctions essentielles : une fonction physique qui confère au béton frais les propriétés rhéologiques d'un liquide et une fonction chimique qui contribue au développement de la réaction d'hydratation (Laghcha, 2006). L'eau est présente sous de multiples états dans le béton « fini » :

- l'**eau chimiquement liée** : c'est l'eau consommée au cours des réactions d'hydratation, combinée avec d'autres composants dans l'hydratation. Elle ne joue aucun rôle dans les phénomènes de transfert dans le béton ;
- l'**eau adsorbée** : il s'agit principalement des premières couches d'eau soumises au champ des forces superficielles au niveau des surfaces du réseau poreux ; la teneur en eau adsorbée se met en équilibre avec l'humidité relative de l'air ambiant.
- l'**eau capillaire** : elle est constituée de la phase condensée remplissant le volume poreux au-delà de la couche adsorbée et séparée de la phase gazeuse par des ménisques, elle obéit aux lois de capillarité et peut être éliminée par séchage ;
- l'**eau libre** : elle n'est liée au solide par aucune force d'interaction. Sous l'action d'un gradient de pression, elle peut percoler à travers le milieu poreux, et peut facilement être éliminée par séchage.

Dans notre étude, nous travaillerons sur des échantillons de béton ou pâte de ciment séchés en étuve, et nous les considérerons comme **secs** ; pour des estimations hautes de pollution (condition la plus favorable aux transferts de polluant), et de façon à faciliter la répétabilité des expériences ; donc nous ne nous soucierons pas de l'eau dans le béton (ceci permet par ailleurs de simplifier les équations de transport et échanges entre phases). A noter que la notion de milieu sec concerne l'absence d'eau libre et capillaire, qui pourrait occuper de manière significative l'espace poral et donc modifier aussi les propriétés de transports comme la perméabilité apparente au gaz

Il existe une grande variété de bétons, selon les matériaux de base (type de grains), mais également selon le rapport eau/ciment (E/C) utilisé lors de la fabrication. Les échantillons de béton avec lesquels cette étude a été réalisée ont été fournis par le CSTB, partenaire du projet FLUXOBAT. Il s'agit d'un béton communément nommé « **B40** », béton assez largement utilisé dans les constructions actuelles, composé de graviers calcaires et de sable siliceux, avec un rapport E/C de 0.54 et une résistance à la compression de 40 MPa (cf. composition en Tableau IV. 1)

Tableau IV. 1 : Composition du béton utilisé

Composition du béton		Composition (majeurs) chimique du ciment CEMII/A (%)	
Composants	Dosage (kg.m <sup>-3</sup> )		
Ciment (CEM II/A 32,5 CE CP2 NF)	350	CaO	62.38
Sable 0/8 (« Bouaffle Recomposé »)	982	SiO <sub>2</sub>	15.58
Gravier (« 4/14 RC La Brosse »)	814	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.16
Superplastifiant (Chrystoplast Oméga 132)	2	SO <sub>3</sub>	2.83
Eau	196	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.81
		MgO	0.79
		K <sub>2</sub> O	0.78

### 1.1.2 Propriétés du béton

La porosité et la perméabilité du béton sont des caractéristiques très importantes dans le génie civil puisqu'elles gouvernent la **durabilité** du béton. En effet, plus la porosité et la perméabilité sont faibles, plus la pénétration de l'eau ou d'autres agents potentiellement agressifs (sulfates, chlorures, dioxyde de carbone, etc.) est ralentie.

La porosité du béton est constituée de plusieurs familles de vides dont les dimensions sont comprises entre quelques millimètres et quelques dizaines d'Angström. Les plus petits pores du béton sont un million de fois plus petit que les plus gros ! Les pores présents dans la pâte de ciment

durcie ont donc une **géométrie complexe** et des **dimensions très étalées**. Par ordre décroissant de taille (diamètre), nous trouvons :

- Les vides d'air occlus et les défauts de compaction ( $\varnothing > 1 \text{ mm}$ )
- Les bulles d'air entraînées ( $10 \text{ }\mu\text{m} < \varnothing < 1 \text{ mm}$ )
- Les pores capillaires ( $0,01 \text{ }\mu\text{m} < \varnothing < 5 \text{ }\mu\text{m}$ )
- Les pores de gel ( $\varnothing < 4.10^{-9} \text{ m.}$ ) contiennent de l'eau, en partie adsorbée. Cette eau est relativement stable et il est difficile de l'extraire par séchage.

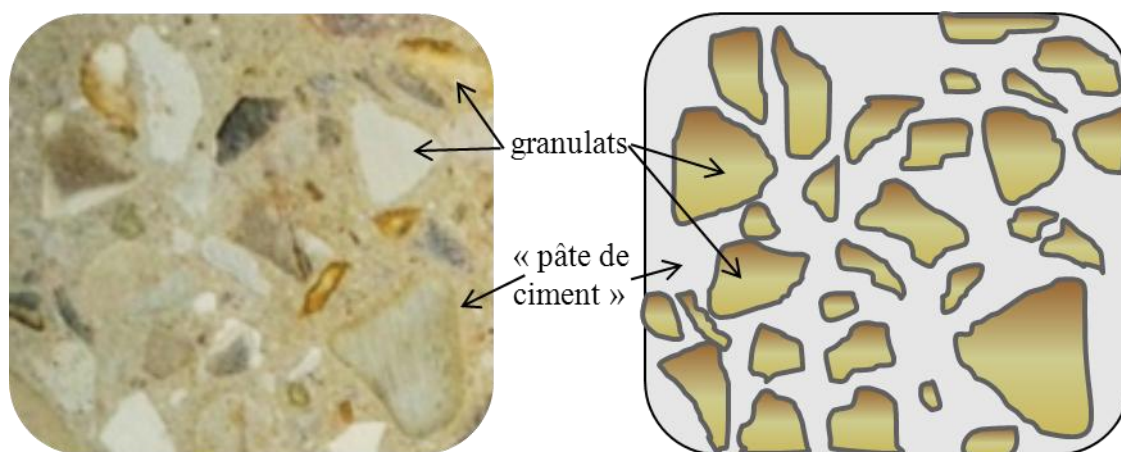
Il est important de noter que les conditions de stockage du béton influent fortement sur ses propriétés. En l'occurrence, si le béton est constamment conservé à l'humidité, il est possible de considérer que les pores capillaires sont remplis d'eau. Si le béton est soumis à un séchage, les pores capillaires peuvent contenir de l'air. Ce sont le **volume total et la dimension des pores capillaires qui influencent le plus la perméabilité du béton**.

Le rapport E/C exerce une grande influence sur la porosité de la pâte de ciment hydraté, car il gouverne directement l'espacement initial entre les grains de ciment en suspension et l'eau de gâchage. Plus ce rapport est faible, plus les grains de ciments sont initialement rapprochés les uns des autres ; les espaces inter-granulaires sont alors réduits, comme les possibilités de créer des pores. Le rapport E/C joue sur la porosité, mais d'autres facteurs, tel que l'âge du béton ainsi que sa durée d'hydratation sont également importants.

Afin de travailler sur une porosité la plus stable possible, nous avons effectué nos mesures sur des bétons âgés de plus de **90 jours**. (NB : dans le génie civil, les essais normalisés sont réalisés à 28 jours exactement, mais nos échantillons de béton provenant tous de la même dalle, il aurait fallu effectuer tous nos essais le même jour, ce qui n'était pas réalisable).

## 1.2 Définition de la « pâte de ciment »

En observant un béton quelconque à l'œil nu, deux « phases » se distinguent clairement : des **granulats** (ou cailloux) répartis de façon homogène dans une **matrice poreuse** de couleur grisâtre. Cette matrice est constituée d'un mélange de ciment hydraté et de sable, consolidés ensemble. C'est ce que nous appellerons par la suite « pâte de ciment » (cf. Fig.IV. 1). Notons qu'à strictement parler, le terme pâte de ciment désigne généralement uniquement du ciment hydraté, et c'est le terme « **mortier** » qui convient pour décrire le mélange de sable-ciment hydraté. Mais nous avons choisi d'utiliser le terme de pâte de ciment, car dans notre étude, le matériau en question provient d'un béton concassé, et n'a pas été confectionné, à la base, en tant que mortier.



**Fig.IV. 1 : Photographie et schéma d'un béton comportant des granulats hétérogènes entourés de pâte de ciment.**

Dans le béton, les granulats, composés principalement de silice sont généralement imperméables, c'est donc dans la pâte de ciment que les transferts ont lieu. L'étude de ce matériau est ici primordiale, et apporte des avantages par rapport à l'étude d'un béton « complet » :

- L'**échelle d'étude** est réduite : sur quelques millimètres
- La pâte de ciment peut être considérée **homogène** (en négligeant l'auréole de transition).
- Les expériences peuvent donc être menées sur des échantillons de petite taille, avec des dispositifs peu encombrants.
- L'étude préalable de la pâte de ciment est une étude **plus simple**, dont les résultats pourront être utilisés pour l'étude du béton complet (cf. chapitre V).

La pâte de ciment est un matériau poreux, perméable, comportant des pores de différentes tailles formés lors de l'hydratation du ciment.

### 1.3 Composition et origine de la pâte de ciment de nos échantillons

Les échantillons de pâte de ciment sur lesquels nous avons travaillé proviennent du **concassage** de morceaux de béton, en triant les petits morceaux contenant uniquement de la pâte de ciment et pas de granulats (remarquons que nous avons simplement utilisé un marteau mais qu'il aurait été préférable d'utiliser la technique de congélation à l'azote liquide pour concasser le béton). Le béton est issu de carottages effectués dans une dalle fabriquée par le CSTB (cf. chapitre V sur le béton). Ce sont des petits morceaux de pâte de ciment d'environ 3 mm de côté.

Cette taille d'échantillon a été choisie car l'utilisation de plus petites particules aurait pu induire des artefacts et l'utilisation de particules plus grossières aurait prolongé le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre (Baroghel-Bouny, 2007).

La composition de la pâte de ciment utilisée est celle donnée dans le Tableau IV. 1, excepté qu'il n'y a pas de granulats. Le type d'échantillon étudié dans toute la suite de ce chapitre est présenté en Fig.IV. 2.



Fig.IV. 2 : Obtention de nos échantillons de « pâte de ciment » à partir du béton : concassage, et tri pour obtenir des échantillons d'environ 4mm de côté tel que dans l'encadré.

Le béton d'où proviennent nos échantillons est un béton « classique », et le ciment CEM II est largement répandu. Ceci dit, les paramètres caractérisant notre pâte de ciment sont propres à celle-ci, et nous avons donc dû les mesurer pour caractériser notre matériau.

En conclusion, nous avons commencé l'étude des transferts dans le béton, par une étude préliminaire de la pâte de ciment, car c'est le lieu principal des transferts et des réactions.

## 1.4 Mesure de porosité par intrusion de mercure

Dans les modèles présentés au chapitre II, la porosité et la surface spécifique sont deux paramètres importants. Nous avons mesuré ces paramètres dans la pâte de ciment par porosimétrie mercure.

### 1.4.1 Principe de la mesure

Le mercure, en tant que **phase non-mouillante**, pénètre dans les pores de la même façon qu'un gaz. Cela nous permet de mesurer la « **porosité à l'air** » de notre pâte de ciment.

La pression capillaire ( $P_c$ ) nécessaire pour que le mercure pénètre un tube cylindrique de rayon  $R$  est donnée par la différence entre  $P_{nw}$ , la pression de la phase non-mouillante (gaz ou mercure), et  $P_w$



la pression de la phase mouillante. Classiquement cette pression capillaire peut être calculée par l'équation de Washburn (Baroghel-Bouny, et al. 2002) :

$$P_c = P_{mv} - P_w = 2 \sigma \cos(\alpha / R) \quad \text{IV. 1}$$

avec  $\alpha$ , l'angle de contact ( $130^\circ$  pour le mercure,  $0^\circ$  pour le système eau-air) ; et  $\sigma$ , la surface de tension ( $\sigma_{\text{merc}} = 0,485 \text{ N.m}^{-1}$ , et  $\sigma_{\text{eau}} = 0,073 \text{ N.m}^{-1}$ ).

Au début de la mesure, l'échantillon est enrobé de mercure, puis au fur et à mesure que la pression capillaire augmente, le mercure s'introduit dans les pores du béton de plus en plus petits. Le volume de mercure introduit à une pression donnée correspond au volume de pore pénétré, et est représentatif de la distribution du diamètre de la structure poreuse. Ce volume est aussi utilisé pour calculer, en fonction des diamètres de pores trouvés, la surface spécifique de ceux-ci.

La principale limite de cette technique est son interprétation : étant donné que le milieu poreux est considéré comme un système de pores cylindriques, les diamètres obtenus sont alors des « diamètres cylindriques équivalents ». D'autre part, le diamètre minimal des pores qui peuvent être pénétrés par le mercure est de 3 nm. Ce modèle ne peut donc pas être considéré comme parfaitement représentatif de la structure de la pâte de ciment, et les diamètres de pores doivent être jugés avec précaution. Ceci dit, cette technique reste la **meilleure technique disponible** pour apprécier la porosité de nos échantillons et décrire le comportement des gaz dans ce milieu.

### 1.4.2 Résultats de la porosimétrie mercure

Les mesures ont été effectuées au LMDC, avec un porosimètre *Pascal 140* (cf. Fig.IV. 3).

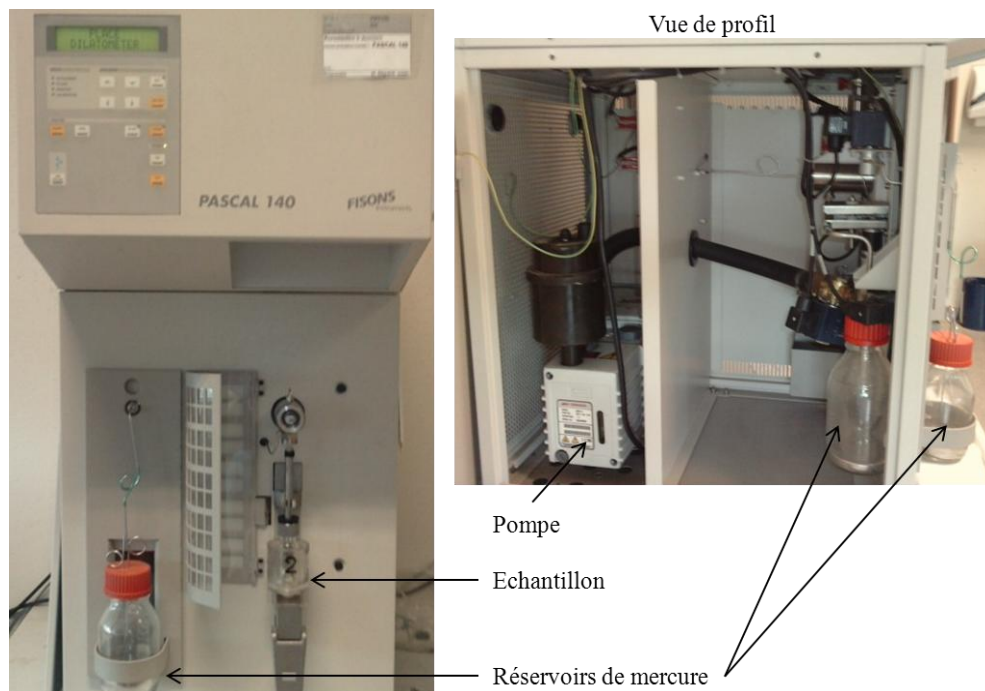


Fig.IV. 3 : Porosimètre à mercure *Pascal 140*.

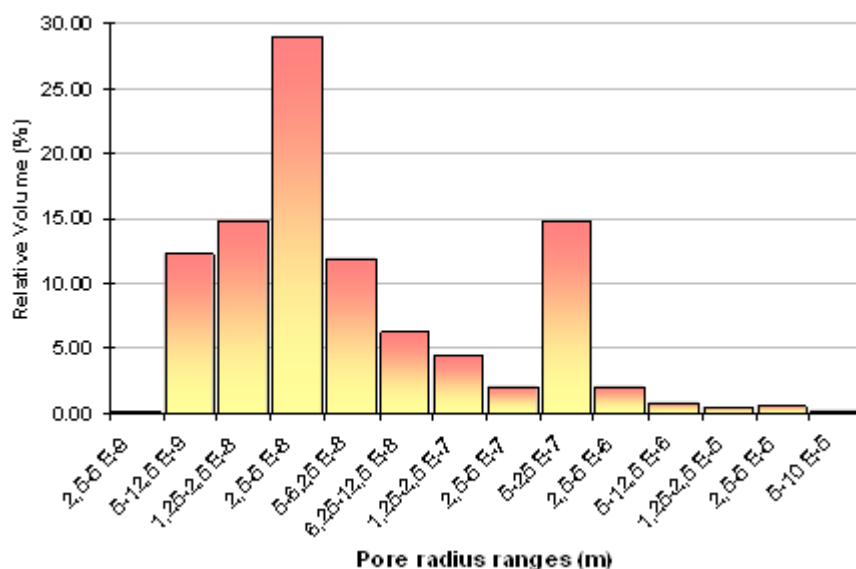
Les résultats de la porosimétrie sont donnés sous forme d'un tableau (Tableau IV. 2), fournis directement par le logiciel (*Pascal 240, version 1.05*) relié à l'appareil de mesure.

**Tableau IV. 2: Résultats des mesures de porosité par intrusion de Mercure**

R E S U L T A T S	
Volume total de pores (cc/g) :	0.0458
<b>Surface spécifique totale (m<sup>2</sup>/g) :</b>	<b>3.266</b>
<b>Rayon moyen des pores (μm) :</b>	<b>0.057333</b>
<b>Porosité totale (%) :</b>	<b>9.861</b>
Densité (g/cm <sup>3</sup> ) :	2.15542
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> ) :	2.39122

L'information sur le « volume total des pores n'a ici pas grand intérêt, car cette valeur correspond à l'échantillon mesuré, soit un petit bout de pâte de ciment de 3 mm de côté environ. Par contre la **surface spécifique totale** est une information intéressante, car elle représente la surface de contact entre les vides des pores et la pâte de ciment solide, c'est sur cette surface que l'adsorption a lieu.

Le graphique de la Fig.IV. 4, illustre la répartition de la taille des pores. Nous pouvons distinguer **deux classes majeures** de pores : 53% des pores de la pâte de ciment font entre 12 et 62 nm, 15% font entre 0,5 et 2,5 μm. C'est une répartition assez classique de la taille des pores dans un mortier (Laghcha, 2006).



**Fig.IV. 4: Répartition du rayon moyen des pores dans la pâte de ciment**



## 1.5 Mesure de l'isotherme de sorption de la vapeur d'eau par DVS

La connaissance de l'ampleur du phénomène de sorption du TCE sur la pâte de ciment est évidemment une information primordiale, mais estimer la sorption de la vapeur d'eau sur le matériau était également important, d'une part, pour avoir une idée de la capacité d'adsorption du matériau avant d'entamer les tests avec le TCE, et, d'autre part, dans la perspective de faire des tests avec des bétons à différents taux d'humidité (ce qui ne sera pas le cas dans cette thèse). Nous avons mesuré les isothermes de sorption de la vapeur d'eau sur nos échantillons, par la méthode de sorption de **vapeur gravimétrique dynamique** (DVS), avec un appareil entièrement automatisé (*DVS Advantage, Surface Measurement System, Ltd., UK*), appartenant au LCA (Laboratoire de Chimie Industrielle – INRA-INPT). Cet appareil était consacré à la mesure de vapeur d'eau uniquement, c'est pourquoi nous n'avons pas pu faire de test de sorption de vapeur de TCE, qui aurait pu endommager le système. Afin de vérifier, qu'hormis la pâte de ciment, les autres constituants du béton n'étaient pas sorbant, nous avons mesuré les isothermes de sorption de l'eau sur les différents composants du matériau, à savoir, la pâte de ciment, le sable, les granulats siliceux et calcaires.

Pour les échantillons de pâte de ciment, nous avons toujours utilisé des petits morceaux provenant du concassage du béton, comme pour toutes les mesures sur « pâte de ciment ». Pour les autres composants du matériau béton, les granulats et le sable (traités dans le chapitre suivant), nous avons broyé deux types de granulats (« sable de Garonne » pour les granulats siliceux et « Sable Boulonnais » pour les granulats calcaires) et un sable normalisé (CEN, EN 196-1, ISO 679), afin d'obtenir des poudres de diamètre inférieur à 80  $\mu\text{m}$ . L'utilisation de poudre fine permet d'amplifier le phénomène de sorption, s'il y en a.

Le système d'expérience DVS consiste en une **microbalance** entièrement informatisée, qui mesure automatiquement la masse de l'échantillon en fonction du temps, avec une haute résolution ( $1.10^{-7} \text{ g} \pm 1\%$ ). A une température fixe, le système impose, par pallier, des pressions partielles en vapeur d'eau croissante, puis décroissante, tandis que la masse des échantillons est suivie. Ainsi, une courbe de la masse de l'échantillon, en fonction de l'humidité relative est obtenue. En affectant le changement de masse de l'échantillon au phénomène de sorption, cette courbe représente l'isotherme de sorption. Le principe de cette expérience est bien connu et décrit dans l'article de Heng et Williams (2011).

Les isothermes de vapeur d'eau ont été obtenues pour des intervalles de pression relative à la pression de vapeur saturante ( $P/P_{\text{sat}}$ ) de 15% (avec une précision de 2%) à 298 K ( $\pm 0,1 \text{ K}$ ). Les résultats obtenus sont les isothermes de sorption présentée dans la Fig.IV. 5

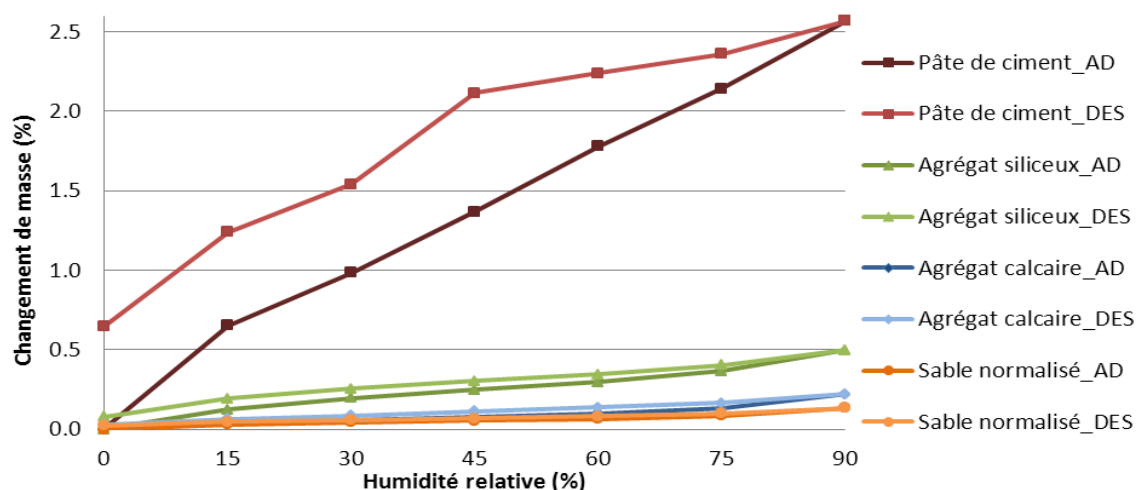


Fig.IV. 5 : Isothermes de sorption de la vapeur d'eau sur différents composants du béton (AD= Adsorption, DES=Désorption).

Les isothermes semblent représenter essentiellement un mécanisme de sorption d'un matériau « **normalement amorphe** » pour la pâte de ciment ; et une **adsorption simple de surface** pour les autres échantillons testés.

Les isothermes de sorption soulignent que la partie pâte de ciment adsorbe 5 fois plus que les autres composants étudiés (sable, granulats siliceux et calcaires). Les phénomènes de sorption sur les granulats étant quasi-nuls, nous pouvons les considérer comme **inertes**. Ceci-dit, même pour la pâte de ciment, la prise de masse est inférieure à 2,5%, donc la sorption n'est pas très importante.

Nous pouvons remarquer, sur l'isotherme de la vapeur d'eau sur la pâte de ciment, que la désorption n'est pas totale : en revenant à une humidité relative nulle, nous ne retrouvons pas la masse initiale de l'échantillon (même en prenant en compte les incertitudes de mesure), ce qui mène à penser qu'une partie de l'eau est retenue dans la pâte de ciment.

*Maintenant que nous avons obtenu quelques valeurs de paramètres par mesures, nous allons nous intéresser aux équations utilisant ces paramètres pour décrire les transferts dans la pâte de ciment.*

---

## 2 APPROCHE THEORIQUE : EQUATIONS GOUVERNANT LE TRANSFERT DANS LA PATE DE CIMENT

---

### 2.1 Choix du type de transfert et d'écoulement pour le modèle

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, plusieurs types d'écoulement sont envisageables dans le béton. Afin de déterminer quelles lois nous devons appliquer à notre étude, nous avons calculé les nombres de Knudsen, en fonction de la taille des pores mesurée dans nos échantillons.

Il existe deux définitions du libre parcours moyen :

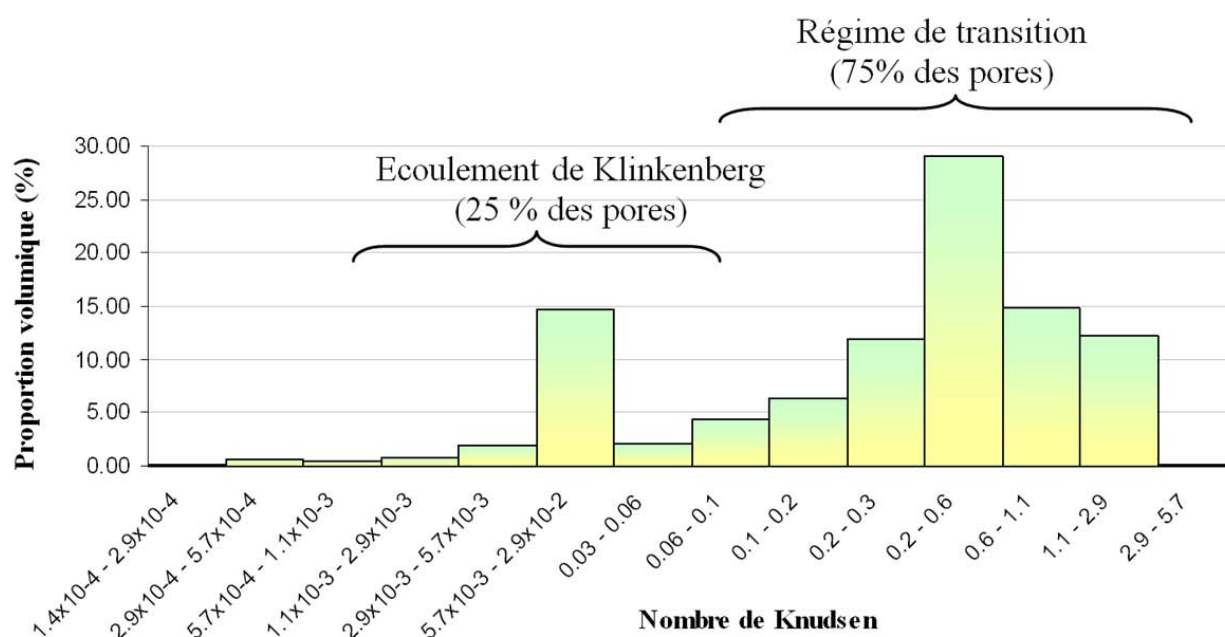
*Définition 1 :* 
$$\lambda = \frac{\mu \sqrt{\pi RT / 2M}}{P} \quad \text{IV. 2}$$

où  $\mu$  est la viscosité dynamique (Pa.s) ;  $R$ , la constante des gaz parfaits ( $= 8314 \text{ J.Kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ;  $T$ , la température (K) ;  $M$ , la masse molaire ( $\text{kg.kmol}^{-1}$ ), et  $P$  la pression (Pa).

*Définition 2 :* 
$$\lambda = \frac{k_B T}{P \sqrt{2} \pi \sigma^2} \quad \text{IV. 3}$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann (ayant pour valeur  $1.38 \times 10^{-32} \text{ J.K}^{-1}$ ),  $\sigma$ , et le diamètre de la particule (m).

Nous avons choisi d'utiliser la définition 1 (IV.2), car c'est celle qui est la plus souvent citée dans la littérature (Cercignagni, 1988 ; Skjetne et al., 1999 ; Chastanet, 2004 ; Tang et al., 2005 ; entre autres). Avec cette définition, à pression atmosphérique, et à 20°C, le libre parcours moyen des molécules de TCE,  $\lambda_{TCE}$ , vaut  $2.86 \times 10^{-8} \text{ m}$  ( $3.05 \times 10^{-8} \text{ m}$ , avec la définition 2 ; l'écart type entre les deux définitions étant de 4,54%). A partir de cette valeur, nous avons calculé les nombres de Knudsen présents dans notre pâte de ciment, en fonction de la taille des pores mesurée (cf. Fig.IV. 6 et Fig.IV. 4 pour la taille des pores).



**Fig.IV. 6 : Nombre de Knudsen associé à la porosité de notre pâte de ciment.**  
 Selon la définition de Shaaf et Chambre, nous devrions prendre en compte l'effet Klinkenberg dans 25% du volume des pores et un régime de transition dans 75%.

Notons que nous avons tout de même effectué les calculs des nombres de Knudsen avec l'autre définition du libre parcours moyen ou avec le rayon pour longueur caractéristique à la place du diamètre des pores, et les résultats mènent au même résultat quant à la proportion d'écoulement de Klinkenberg dans notre pâte de ciment.

Quant à l'écoulement dans les fissures, nous avons mesuré des ouvertures de fissure allant d'environ  $5 \mu\text{m}$  à  $2 \text{ mm}$ . Dans cet intervalle de longueurs caractéristiques, le nombre de Knudsen est compris entre  $1,4 \cdot 10^{-3}$  et  $5,3 \cdot 10^{-3}$ , c'est-à-dire que l'écoulement y est de type Darcy.

En fonction des nombres de Knudsen calculés, dans la pâte de ciment, nous nous trouvons donc en « **régime de transition** », dans 75% des pores, et en écoulement de Klinkenberg dans les 25 autres pourcents. Le régime de transition est représenté, selon les auteurs, par le régime de Knudsen, ou de Klinkenberg. Dans notre cas, étant à la limite entre les deux cas, nous considérerons l'écoulement de Klinkenberg, dans tous les pores. Aussi, à l'échelle du béton complet, les dimensions des fissures permettent l'application de la loi de Darcy. Les trois cas devraient donc être pris en compte dans le modèle, ce qui est plutôt complexe.

L'effet de Klinkenberg est bien visible quand les mesures de perméabilité sont effectuées sur le béton : nous observons que la perméabilité apparente mesurée dépend de la pression (cf. chapitre V). Pour notre modèle, nous devrions donc ajouter un terme de dépendance à la pression dans notre tenseur de perméabilité, comme dans l'équation II.68. Mais dans le cas de nos expériences, la pression sera imposée et constante. De plus, les valeurs de perméabilité utilisées seront celles des perméabilités intrinsèques calculées. Donc, finalement, l'effet de l'écoulement de Klinkenberg ne modifiera pas les équations classiques de Darcy.

Notons que des études sur les différents cas possibles d'écoulement dans le béton à « double porosité » ont été menées par Chastanet (2004), entre autres, un résumé est présenté en annexe B-4.

A partir de cette hypothèse (utilisation des équations classiques de Darcy), nous avons utilisé la technique de la prise de moyenne volumique pour obtenir les valeurs du coefficient de sorption et de diffusion effectif du TCE dans la pâte de ciment.

## 2.2 HOMOGENEISATION DES EQUATIONS DE TRANSFERT A L'ECHELLE DE LA PATE DE CIMENT

### 2.2.1 Système hiérarchique multi-échelle

Les hétérogénéités du béton sont présentes sur plusieurs échelles, sur lesquelles il est possible de travailler pour obtenir des milieux homogènes équivalents. Nous définirons ainsi 3 échelles : décrites dans la Fig.IV. 7.

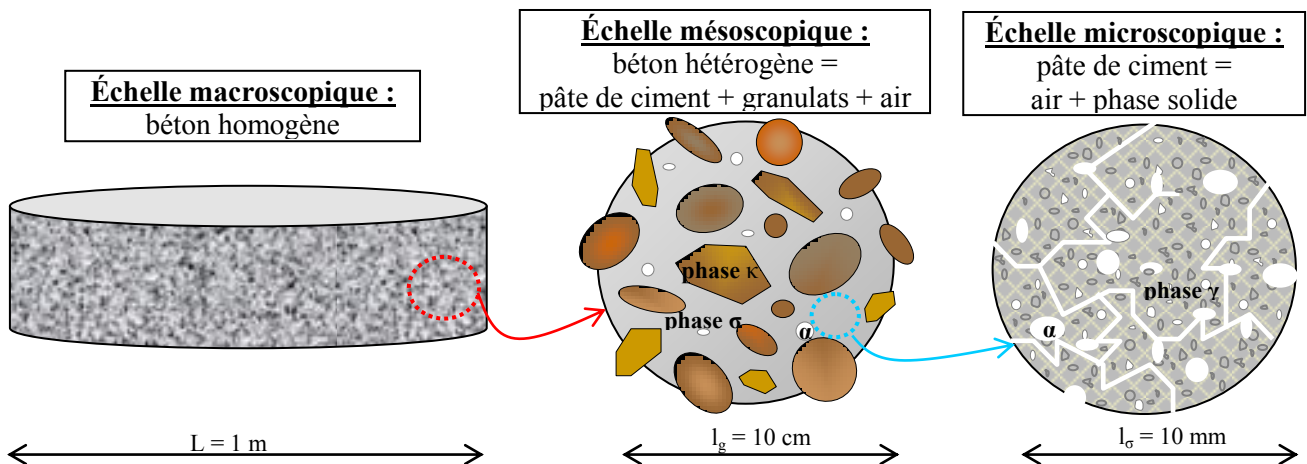


Fig.IV. 7 : Les échelles hiérarchiques du béton : la phase  $\gamma$  correspondant au mélange de ciment et grains, la phase  $\alpha$  à l'air (microporosité à l'échelle du ciment et macroporosité à l'échelle du béton), la phase  $\sigma$  est la pâte de ciment homogénéisée (résultat d'un premier changement d'échelle), et la phase  $\kappa$  correspond aux granulats imperméables.

Dans ce chapitre, nous travaillons sur la pâte de ciment, nous allons utiliser le changement d'échelle pour homogénéiser cette pâte de ciment.

La pâte de ciment joue le rôle de « matrice » dans le béton en liant les granulats. Nous appliquerons la méthode de prise de moyenne volumique présentée dans les premiers chapitres afin d'homogénéiser ce milieu. Nous choisissons un volume  $V_c$  représentatif de la pâte de ciment, correspondant ici à l'échelle microscopique (cf. Fig.IV. 7 et Fig.IV. 8). Ce volume comporte deux phases : la phase gaz (phase- $\alpha$ ), correspondant dans notre cas au mélange gazeux air-TCE, et la phase

solide (la phase- $\gamma$ ), associée au mélange grains + ciment aggloméré lors de l'hydratation. Nous avons :

$l_\alpha \ll r \ll l_\sigma$ , où  $l_\alpha$  est la longueur caractéristique à l'échelle microscopique de la phase- $\alpha$ ,  $r$  est le rayon de la sphère du volume de prise de moyenne à l'échelle microscopique,  $l_\sigma$  est la longueur caractéristique à l'échelle macroscopique associée à la phase- $\sigma$ .

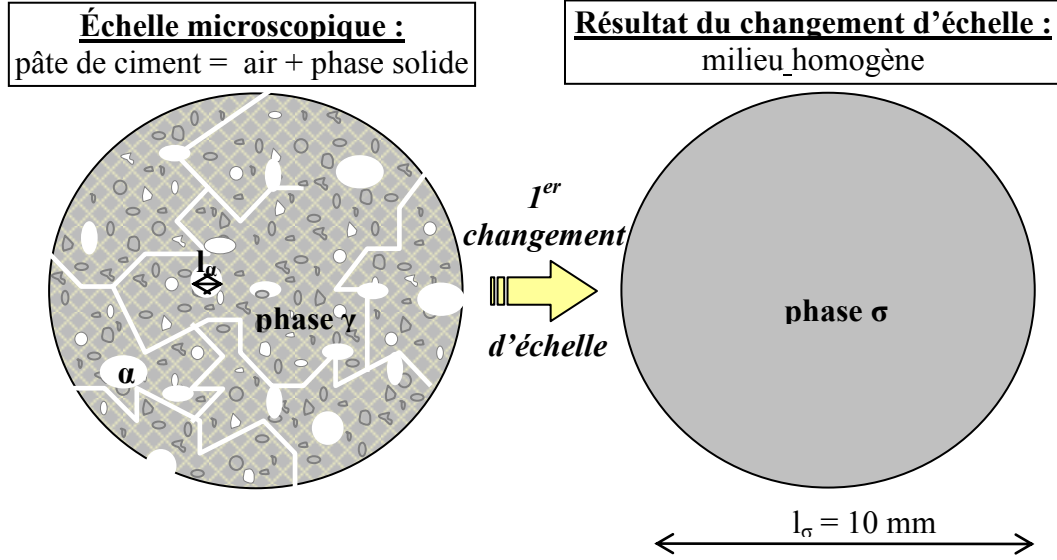


Fig.IV. 8: Schématisation du changement d'échelle permettant d'obtenir une pâte de ciment homogène : à gauche, le VER de la pâte de ciment,  $V_c$ .

Le volume moyen  $V_c$  est déterminé par :

$$V_c = V_\gamma + V_\alpha \quad \text{IV. 4}$$

où  $V_\gamma$  et  $V_\alpha$  sont respectivement les domaines occupés par le gaz et le solide à l'intérieur du volume VER (Volume Élémentaire Représentatif) de prise de moyenne volumique. La porosité est définie par le rapport du volume  $V_\alpha$  sur le volume  $V_c$  :

$$\varepsilon_\alpha = \frac{V_\alpha}{V_c} \quad \text{IV. 5}$$

La diffusion à l'échelle microscopique et l'adsorption sur le substrat solide sont exprimés par la loi de Fick comme suit :

$$\frac{\partial c_\alpha}{\partial t} = \nabla \cdot (D_\alpha \nabla c_\alpha) \quad \text{dans la phase-}\alpha \quad \text{IV. 6}$$

$$\text{avec la condition limite (CL) : } -\mathbf{n}_{\alpha\gamma} \cdot (D_\alpha \nabla c_\alpha) = K_{eq}^c \frac{\partial c_\alpha}{\partial t} \text{ sur } A_{\alpha\gamma} \quad \text{IV. 7}$$

où  $A_{\alpha\gamma}$  désigne la surface de l'interface entre la phase- $\alpha$  et la phase- $\gamma$  dans  $V_c$ ,  $\mathbf{n}_{\alpha\gamma}$  est le vecteur normal en un point de la surface  $A_{\alpha\gamma}$  dirigé de la phase- $\alpha$  vers la phase-  $\gamma$ , et  $K_{eq}^c$  est le coefficient d'équilibre de l'isotherme d'adsorption du polluant sur le solide (la phase-  $\gamma$ ).

En suivant les développements décrits dans Plumb et Whitaker (1990) (et au premier chapitre), et après simplifications, nous obtenons :

$$\varepsilon_\alpha \frac{\partial \langle c_\alpha \rangle^\alpha}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ D_\alpha \left( \varepsilon_\alpha \nabla \langle c_\alpha \rangle^\alpha \right) + \frac{1}{V_c} \int_{A_{\alpha\gamma}} \mathbf{n}_{\alpha\gamma} \tilde{c}_\alpha dA \right] - K_{eq}^c a_{\alpha\gamma} \frac{\partial \langle c_\alpha \rangle^\alpha}{\partial t} \quad \text{IV. 8}$$

Et pour obtenir une forme fermée de cette équation sur  $\langle c_\alpha \rangle^\alpha$ , il faut trouver une relation entre  $\langle c_\alpha \rangle^\alpha$  et  $\tilde{c}_\alpha$ . Cette relation est déduite d'un problème supplémentaire appelé problème de fermeture.

### 2.2.2 Problème de fermeture et variables de fermeture associés

Le problème de fermeture permettant de fermer mathématiquement l'équation macroscopique est le suivant :

$$\frac{\partial \tilde{c}_\alpha}{\partial t} = \nabla \cdot (D_\alpha \nabla \tilde{c}_\alpha) + K_{eq}^c a_{\alpha\gamma} \frac{\partial \langle c_\alpha \rangle^\alpha}{\partial t} \quad \text{IV. 9}$$

$$-\mathbf{n}_{\alpha\gamma} D_\alpha \cdot \nabla \tilde{c}_\alpha = \mathbf{n}_{\alpha\gamma} D_\alpha \cdot \nabla \langle c_\alpha \rangle^\alpha + K_{eq}^c a_{\alpha\gamma} \frac{\partial \langle c_\alpha \rangle^\alpha}{\partial t} \quad \text{sur } A_{\alpha\gamma} \quad \text{IV. 10}$$

$$\text{et périodicité :} \quad \tilde{c}_\alpha(\mathbf{r} + l_i) = \tilde{c}_\alpha(\mathbf{r}) \quad \text{IV. 11}$$

où  $l_i$  est le vecteur de périodicité et  $\mathbf{r}$  un vecteur de position.

Pour résoudre ce problème, il faut déterminer les variables de fermeture (**f** et **b**) de l'équation :

$$\tilde{c}_\alpha = \mathbf{f} \cdot \nabla \langle c_\alpha \rangle^\alpha + \mathbf{b} \frac{\partial \langle c_\alpha \rangle^\alpha}{\partial t} \quad \text{IV. 12}$$

Nous avons alors deux problèmes à résoudre :

Problème I :

$$\nabla^2 \mathbf{f} = 0, \quad C.L. : -\mathbf{n}_{\alpha\gamma} \nabla \mathbf{f} = \mathbf{n}_{\alpha\gamma}, \quad \text{périodicité : } \mathbf{f}(\mathbf{r} + l_i) = \mathbf{f}(\mathbf{r}), \quad \text{et } \langle \mathbf{f} \rangle^\alpha = 0 \quad \text{IV. 13}$$

Problème II :

$$\nabla^2 \mathbf{b} + \frac{a_{\alpha\gamma} K_{eq}^c}{\varepsilon_\alpha D_\alpha} = 0, \quad C.L. : -\mathbf{n}_{\alpha\gamma} \nabla \mathbf{b} = \frac{K_{eq}^c}{D_\alpha}, \quad \text{périodicité : } \mathbf{b}(\mathbf{r} + l_i) = \mathbf{b}(\mathbf{r}), \quad \text{et } \langle \mathbf{b} \rangle^\alpha = 0 \quad \text{IV. 14}$$

En mettant l'équation IV.12 dans IV.8, et après simplification, nous obtenons la forme fermée de l'équation à l'échelle macroscopique :

$$\varepsilon_\gamma (1 + K_\gamma) \frac{\partial \langle c_\gamma \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma D_{eff}^\gamma \cdot \nabla \langle c_\gamma \rangle^\gamma) \quad \text{IV. 15}$$

avec 
$$K_\alpha = \frac{a_{\alpha\gamma} K_{eq}^c}{\varepsilon_\alpha} \quad \text{IV. 16}$$

où  $a_{\alpha\gamma}$  est la surface interfaciale par unité de volume, qui peut être approximé par  $1/l_\alpha$ ,  $D_{eff}^\alpha$  représente le tenseur de diffusion effective pour la phase  $\gamma$ , et  $K_\gamma$  est le coefficient d'adsorption effectif sur la pâte de ciment.  $D_{eff}^\alpha$  est défini comme suit :

$$D_{eff}^\alpha = D_\alpha \left( \mathbf{I} + \frac{1}{V_\alpha} \int_{A_{\alpha\gamma}} \mathbf{n}_{\alpha\gamma} \mathbf{f} dA \right) \quad \text{IV. 17}$$

avec  $\mathbf{I}$  le tenseur unitaire, et  $\mathbf{f}$  la variable de fermeture.

### 2.2.3 Résolution numérique du problème de fermeture

Nous considérons le milieu poreux correspondant à la pâte de ciment, impliquant la phase-  $\gamma$  (solide) et la phase- $\alpha$  (gaz), comme présenté au début du chapitre et illustré par la Fig.IV. 9. Dans une représentation modèle, la phase-  $\gamma$  peut être représentée par des carrés équidistants avec une dimension de 0,5 dans une cellule unitaire et la phase-  $\alpha$  constitue le reste du volume. La porosité correspondante est alors de 0,75.

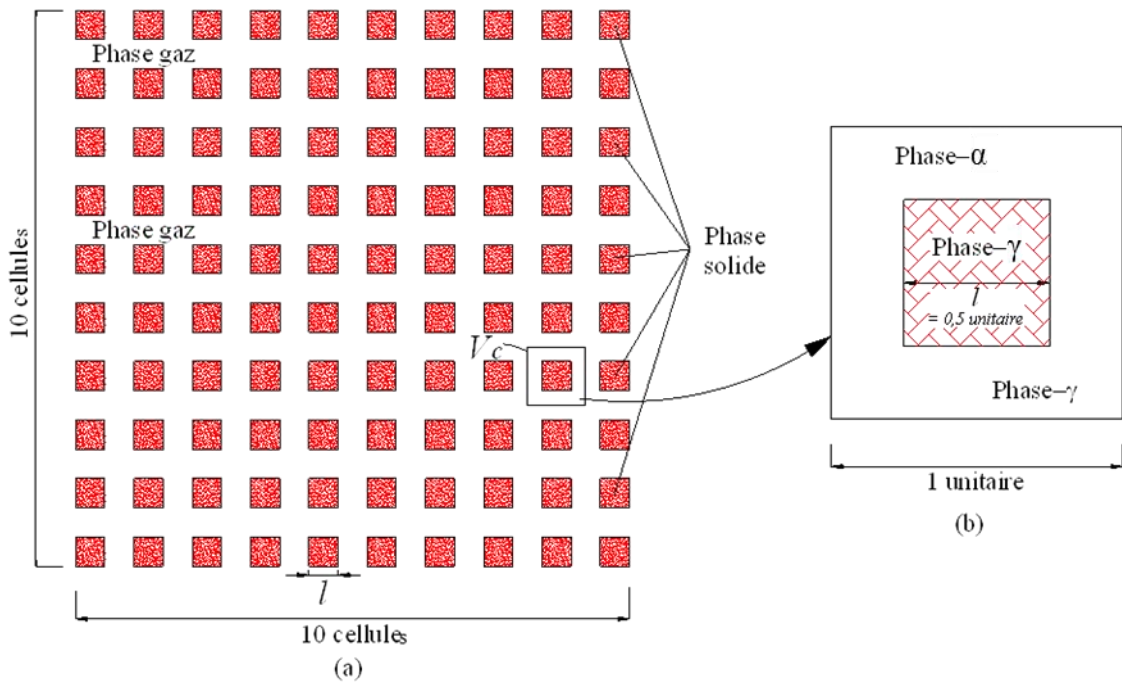


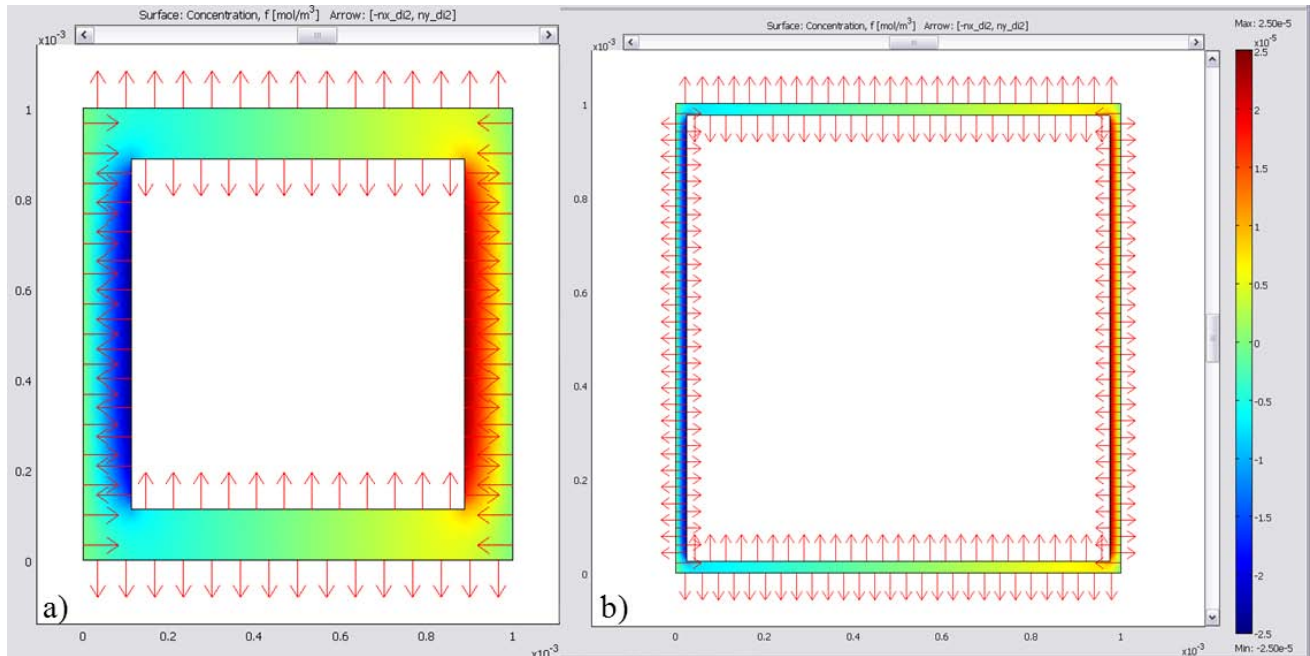
Fig.IV. 9 : Milieu poreux modèle : système spatialement périodique, cellule unitaire carrée.



Dans le processus de résolution des problèmes de fermeture, nous allons faire varier la dimension de la phase- $\kappa$ , pour déterminer la valeur du coefficient de diffusion effectif  $D_{eff}^{\alpha}$  (notons que ce travail n'avait pas besoin d'être fait pour le sable, pour lequel les coefficients de diffusion étaient déjà connus) pour différentes valeurs de la porosité et trouver son influence sur le coefficient de diffusion et aussi pour vérifier que l'adsorption n'influence pas de la valeur du tenseur  $D_{eff}^{\alpha}$ .

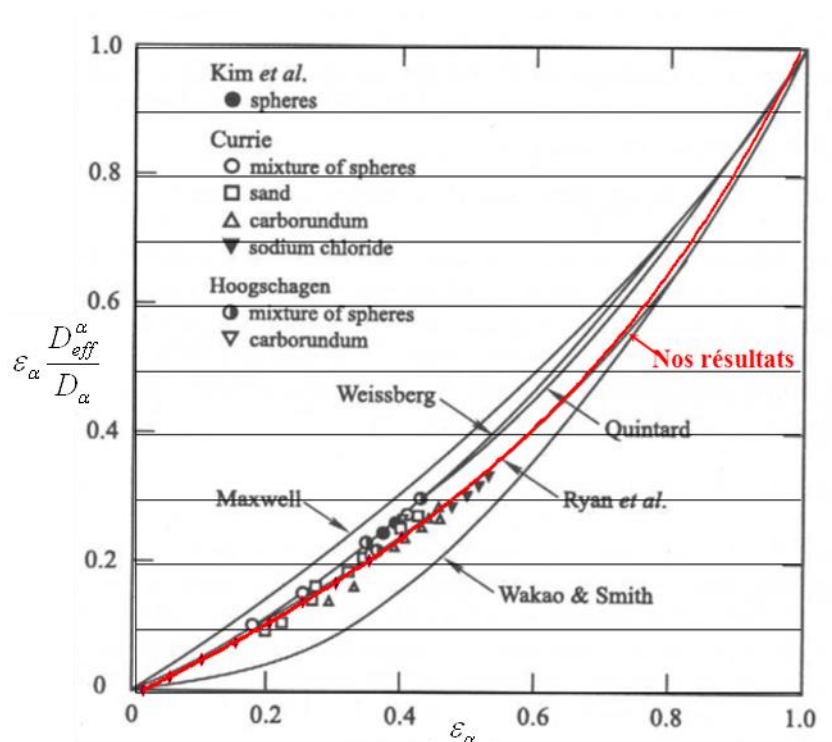
Nous avons utilisé COMSOL Multiphysics® version 3.5 avec le modèle de diffusion, en régime permanent, pour modéliser les deux problèmes de fermeture.

Pour trouver la relation entre la valeur du coefficient de diffusion et la porosité, nous avons fait varier la dimension de « la phase- $\gamma$  » de 0 à 1 (unitaire). La Fig.IV. 10 illustre la géométrie, sous Comsol, de cellules unitaires, pour deux exemples de porosité.



**Fig.IV. 10 : Exemple de cellule unitaire représentée sous Comsol : a) : porosité de 0,4 ; b) : porosité de 0,09.**

La Fig.IV. 11 montre les résultats de la résolution numérique du problème de fermeture pour les différentes porosités.



**Fig.IV. 11 : Coefficients de diffusion effectifs calculés, en fonction de la porosité (sans sorption) : résultats de la littérature, et les nôtres, en rouge.**

Nos résultats sont cohérents avec les résultats trouvés dans la littérature (Plumb et Whitaker, 1990), ce qui confirme la justesse de nos calculs. Il est bien visible sur la Fig.IV.11, que la variation du coefficient de diffusion effectif ( $D_{eff}^\alpha$ ) n'est pas proportionnelle à la porosité. Ce résultat montre que la valeur du coefficient effectif de diffusion ne dépend que de la géométrie du milieu poreux, et est indépendante du temps et de l'adsorption.

Ces résultats nous permettent de valider la méthode de **détermination théorique des valeurs du coefficient de diffusion effectif, uniquement à partir de la connaissance des valeurs de la porosité et de la valeur du coefficient de diffusion dans le milieu libre, lorsque la forme de la cellule unitaire est connue.**

Nous allons vérifier l'application de ce modèle pour notre pâte de ciment.

#### 2.2.4 Validation du modèle macroscopique obtenu

Dans un premier temps, nous travaillons sur une modélisation à l'échelle microscopique sur une géométrie à deux dimensions :

- Nous avons choisi une géométrie composée de 10 cellules unitaires (Fig.IV. 12).
- Pour les valeurs du coefficient de diffusion et du coefficient d'équilibre de l'isotherme d'adsorption : nous choisirons les valeurs du gaz toluène, de  $1,47 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et 1.9 m respectivement

(Luo et Niu, 2006), car nous n'avions pas de données concernant le TCE. Mais nous proposons de faire varier la valeur  $K_{eq}^c$  de 0,0 à 3,0 m, pour vérifier son influence sur le transfert.

- Pour la valeur de la porosité nous utilisons  $9,8.10^{-2}$  (valeur de porosité mesurée par porosimétrie Mercure, cf. partie suivante et Tableau IV. 2).

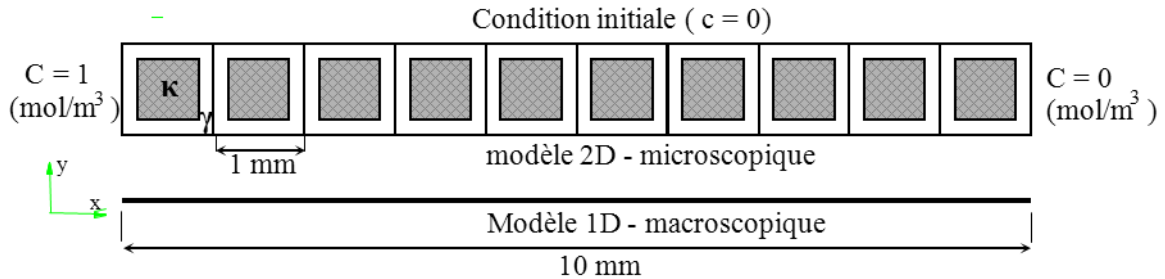


Fig.IV. 12 : Schéma des modèles 2D-microscopique et 1D-macroscopique.

Dans un second temps, nous avons utilisé le modèle macroscopique obtenu dans la partie précédente, sur un modèle monodimensionnel. Nous prenons dans ce cas :

- La valeur du coefficient de diffusion effectif de  $4,22.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ , trouvé dans la partie « variables de fermeture » pour la porosité choisie de 0,098 (Fig.IV. 11). Le problème est considéré comme isotrope, i.e., il a un même comportement suivant les deux directions  $x$  et  $y$ . Dans ce cas, une seule valeur scalaire du coefficient de diffusion effectif suffit. A noter que dans le cas réel, les valeurs calculées dans les deux axes seraient différentes, particulièrement en milieu poreux hétérogène, et il faudrait alors considérer un tenseur de diffusion effectif sous forme de matrice  $2 \times 2$ . Nous considérons que ce n'est pas le cas pour la pâte cimentaire.

- Le coefficient d'équilibre de l'isotherme d'adsorption  $K_{eq}^c$  vaut également 1,9 m, comme pour le cas microscopique.

Afin de tester la théorie développée par le changement d'échelle, nous allons comparer les résultats moyennés issus de la modélisation à l'échelle macroscopique 1D avec des simulations numériques microscopiques.

Nous avons utilisé les modèles de diffusion et convection, en régime transitoire, sous Comsol. Les équations résolues sont IV.6 pour le modèle 2D-microscopique, avec :

$$\text{CL 1 : } c(x=0, t) = 1; \quad \text{CL 2 : } c(x=10, t) = 0; \quad \text{CI : } c(x, t=0) = 0$$

et l'équation IV.15 pour le modèle 1D-macroscopique, avec les mêmes conditions limites.

Nous avons comparé les résultats des simulations numériques microscopiques et macroscopiques au même point, en sortie ( $x = 10$ ) à des mêmes instants choisis (Fig.IV. 13).

Les résultats correspondants à la simulation macroscopique monodimensionnelle (1D) sont décrits par des lignes, les résultats issus de la simulation microscopique bidimensionnelle (2D) sont décrits par les points, les valeurs représentées par ces points étant celles de la concentration moyenne de chaque cellule unitaire.

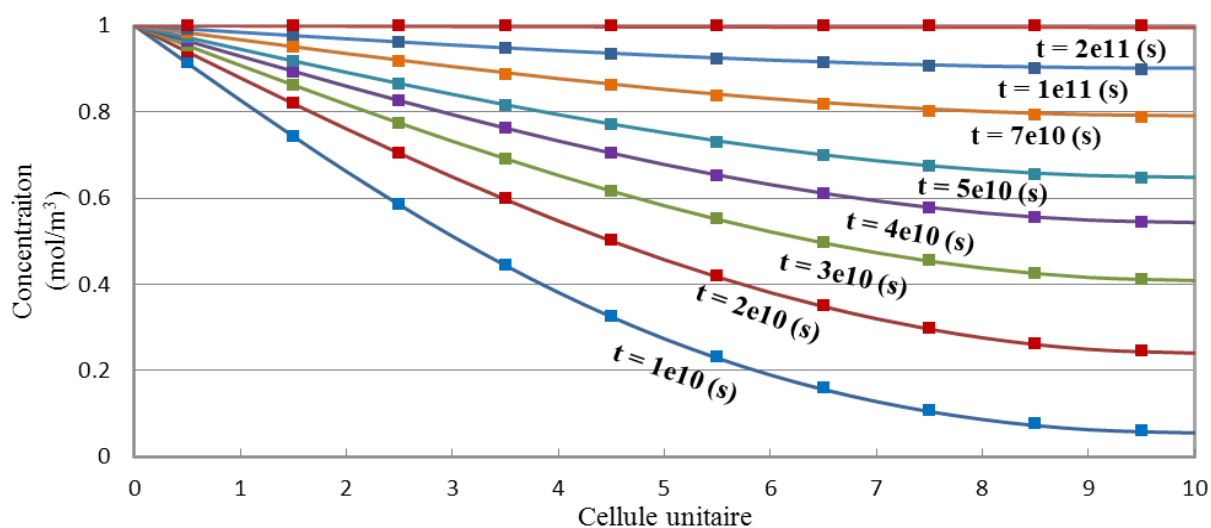


Fig.IV. 13: Résultats des résolutions microscopiques (traits) et macroscopique (points)

Les résultats obtenus sur les différents instants sont identiques pour les deux modèles. Nous constatons donc un très bon accord entre les résultats des résolutions microscopiques et macroscopiques, ce qui nous permet de **valider le modèle** macroscopique développé. Nous allons donc pouvoir évaluer l'influence de la sorption et de la porosité sur le transfert.

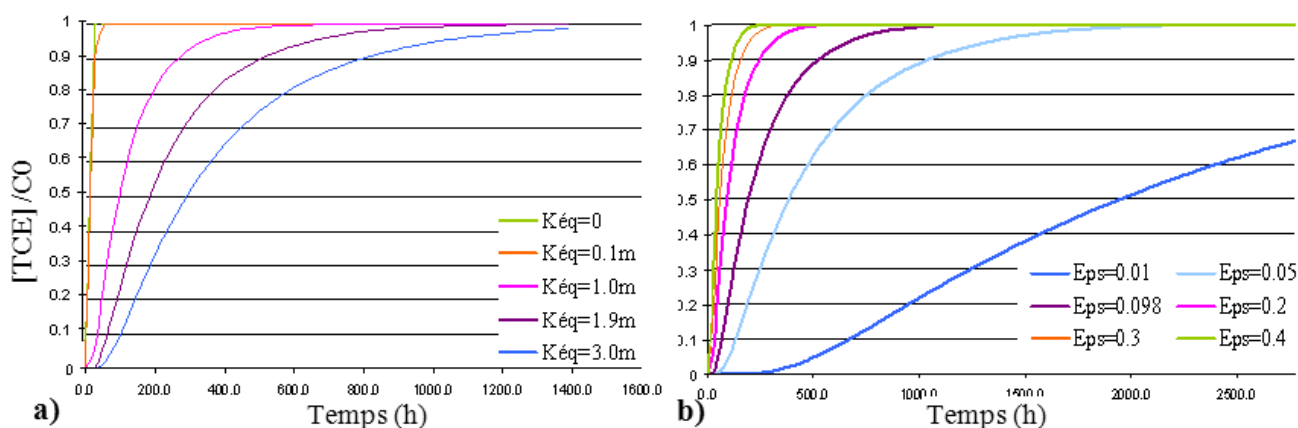
### 2.2.5 Influence de la sorption et de la porosité sur le transfert

Il est intéressant de regarder l'influence de la sorption sur la matrice poreuse, et la porosité du milieu sur le transfert global de matière à travers ce milieu. Nous avons donc réalisé les calculs, à l'échelle macroscopique, pour différents jeux de paramètres, présentés dans le Tableau IV. 3, et pour les mêmes conditions limites que dans le paragraphe précédent.

Tableau IV. 3 : Paramètres fixes et paramètres testés (variables) pour l'étude de l'influence du coefficient de sorption et de la porosité sur le transfert.

Etude de l'influence de la valeur du coefficient de sorption	Etude de l'influence de la porosité du milieu
Coefficient de diffusion effectif : $D_{eff} = 4,22 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (fixe)	
Porosité : $\rho = 0,098$ (fixe)	$\rho \in [0,01 ; 0,05 ; 0,098 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4]$
Coefficient de sorption : $K_{eq} \in [0 ; 0,1 ; 1 ; 1,9 ; 3]$	: $K_{eq} = 1,9$ (fixe)

Les résultats sont présentés dans la Fig.IV. 14.



**Fig.IV. 14 : Impact de la sorption (a) et de la porosité de la matrice (b) sur la concentration en TCE à la sortie du milieu. Le graphique (b) est obtenu pour un coefficient de sorption d'équilibre moyen de 1,9 m.**

Nous constatons qu'en variant les valeurs du coefficient d'équilibre de sorption, les temps nécessaires pour atteindre l'état d'équilibre obtenus sont significativement différents, ce qui était prévisible puisque la sorption n'intervient que dans le terme instationnaire des équations IV.7 et IV.15 et agit comme un terme de retard. Ceci peut se comprendre par le fait que plus le coefficient d'adsorption est élevé, plus la matrice solide aura tendance à « piéger » de la matière, et donc à ralentir son transfert, mais sans le modifier à long terme. L'effet de la sorption n'est donc pas négligeable sur les phénomènes transitoires.

La porosité est une caractéristique de la géométrie du milieu, comme la tortuosité et la surface spécifique (surface de solide en contact avec la partie fluide, donc la surface d'échange sur laquelle se produit la sorption). Il est difficile de relier de manière bijective ces deux derniers paramètres à la porosité. Cependant, nous voyons que, lorsque la porosité augmente et tend vers 1, la tortuosité se rapproche de 1 et  $D = D_{eff}$ . Elle influence donc fortement le transfert

Nous pouvons nous interroger sur l'influence de la porosité sur le transfert global, en présence de sorption. Les résultats de la Fig.IV.14 b) montrent que quand la valeur de la porosité diminue (de 0,4 à 0,098), le temps de transfert augmente. Ceci s'explique par le fait que plus la porosité est élevée, moins il y a d'obstacles au transfert des molécules par diffusion, allant jusqu'au cas limite où le milieu est libre ( $\epsilon = 1$ ), et où  $D = D_{eff}$ . A l'inverse, plus la porosité est faible, plus le chemin est tortueux, et le transfert de matière est ralenti. Nous retrouvons d'ailleurs, de manière générale, en diffusion pure, sans dispersion associée à l'advection, que le rapport  $D_{eff}/D$ , associé à la tortuosité du milieu poreux, est constant.

Ainsi, la sorption et la porosité influent directement le temps de transfert, mais de manière différente. Il est important de nuancer cette conclusion en précisant que nous avons étudié ici l'influence de la porosité, mais que les trois paramètres associés à la géométrie du milieu (à savoir : porosité, tortuosité et surface spécifique, dont chacun influe sur les transferts de manière différente),

restent intimement lié, et qu'il serait intéressant de pouvoir exhiber les relations entre ces paramètres pour le béton, ce qui restera une perspective de l'étude.

## 2.2.6 Discussion sur la valeur des coefficients obtenus

Avec notre modèle et la cellule unitaire simple présentée en Fig.IV. 10, nous avons obtenu un coefficient de diffusion effectif de  $4,22.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  pour le TCE dans la pâte de ciment (pour une porosité de 0,098). Cette valeur, qui est très proche de la valeur du coefficient de diffusion libre ( $8,1.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ) et à peine inférieure au coefficient de diffusion effectif dans le sable ( $2,8.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ , cf. Tableau 1.1) nous semblait bien trop élevée. En effet, lors des mesures expérimentales (cf. partie 3 de ce chapitre), nous avons estimé des coefficients effectifs bien plus faibles.

Il est évident qu'une cellule unitaire aussi simple ne représente pas efficacement la géométrie de la pâte de ciment à l'échelle microscopique. En effet, même si nous dessinons une cellule unitaire avec la même porosité que celle de la pâte de ciment, la **tortuosité** n'est pas si élevée car avec des carrés le chemin des molécules est simple.

Bien sûr il est possible de faire des calculs sur des cellules unitaires plus compliquées (voir par exemple celle de la Fig.IV. 15), qui imposent un trajet plus tortueux aux molécules (tortuosité plus élevée qu'une cellule unitaire carrée, pour une même porosité).

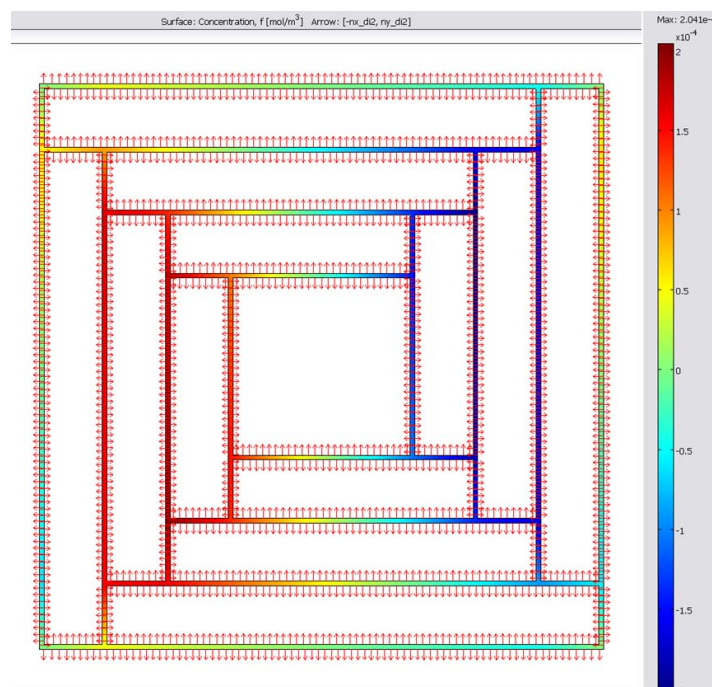


Fig.IV. 15 : Géométrie de cellule unitaire plus complexe (tortuosité plus élevée)

Avec ce type de cellule unitaire, pour une porosité de 0,098, nous avons obtenu un coefficient de diffusion effectif de  $2,88.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ , ce qui est deux fois plus faible que le coefficient trouvé avec



une cellule simple carrée, et donne une tortuosité de 2,83, mais qui n'est toujours pas satisfaisant par rapport aux données expérimentales.

Nous pensons qu'à l'échelle microscopique, la pâte de ciment a une géométrie très complexe, du fait de l'enchevêtrement des « plaquettes » de ciment hydratées, donnant des tortuosités très fortes. L'idéal serait d'obtenir des **images réelles de la géométrie** à cette échelle, ce que nous avons essayé d'obtenir et présentons dans la 3<sup>ème</sup> partie de ce chapitre.

## 2.3 Tentatives d'observation de la géométrie microscopique de la pâte de ciment

Le but de ces observations est d'obtenir la géométrie réelle de la pâte de ciment à l'échelle des pores, c'est-à-dire de caractériser la forme et l'arrangement des pores afin de déterminer une cellule unitaire précise.

### 2.3.1 Observation au micro-tomographe à rayons X

Nous avons tout d'abord utilisé la tomographie aux rayons X, pour tâcher d'obtenir des images en 3 dimensions des pores de la pâte de ciment. La résolution à obtenir doit être au minimum équivalente à la taille moyenne des pores, c'est-à-dire de l'ordre de **0,1  $\mu\text{m}$** .

Nous avons fait des premiers tests avec le micro-tomographe de l'IMFT (*Skyscan 1174*, puissance jusqu'à 90kV), mais sa puissance étant limitée et la résolution théorique minimale accessible étant de 10 microns, nous avons ensuite utilisé celui de la Fédération de Recherche FERMaT (*Nanotom, Phoenix X-Ray*, puissance jusqu'à 180 kV). Cet appareil donne la possibilité d'obtenir des images avec une résolution inférieure au micromètre (cf. description au chapitre suivant). Mais la résolution dépend aussi du matériau traversé par les rayons X : avec le béton, la meilleure résolution que nous ayons obtenue était de 3  $\mu\text{m}$ , ce qui n'est pas suffisant pour observer l'échelle souhaitée. Aucune singularité n'était distinguable sur les images obtenues.

Nous nous sommes alors tournées vers l'obtention d'images en 2 dimensions, en utilisant un Microscope Electronique à Balayage (MEB).

### 2.3.2 Observation au Microscope Electronique à Balayage

L'objectif reste d'obtenir des images avec une résolution au moins de l'ordre de 0,1  $\mu\text{m}$  pour observer les pores de la pâte de ciment, ce qui est théoriquement possible avec un MEB, qui permet de grossir des images avec une résolution de l'ordre de la dizaine d'Angström ( $1 \text{ \AA} = 1.10^{-10} \text{ m}$ ). Nous

avons fait des essais d'observation avec les MEB du LMDC (INSA Toulouse), et du GET (Géosciences Environnement Toulouse, Observatoire Midi-Pyrénées).

L'observation au MEB permet de visualiser les **contrastes chimiques** (en mode « électrons rétrodiffusés », BSE) ou le **relief** de l'échantillon (en mode « électrons secondaires », SE ) et en même temps d'identifier les composés chimiques de l'objet observé, grâce à la spectrométrie de rayons X. L'inconvénient de cette méthode, est que la taille des échantillons à observer est très limitée : 2 cm de côté seulement, donc il faut découper de très petits morceaux de béton, ce qui n'est pas évident, la difficulté étant d'obtenir deux faces bien planes et parallèles. La **préparation** des échantillons pour l'observation au M.E.B nécessite, en plus des découpes, un polissage de l'échantillon, et une métallisation (afin qu'il soit conducteur).

Les images obtenues avec le MEB du LMDC n'ont pas donné de résultats exploitables quant à l'observation à l'échelle microscopique de la pâte de ciment, telle que nous l'avons définie. Les essais réalisés au GET ont permis d'obtenir une série d'images de meilleure qualité (Fig.IV. 16 et Fig.IV. 17).

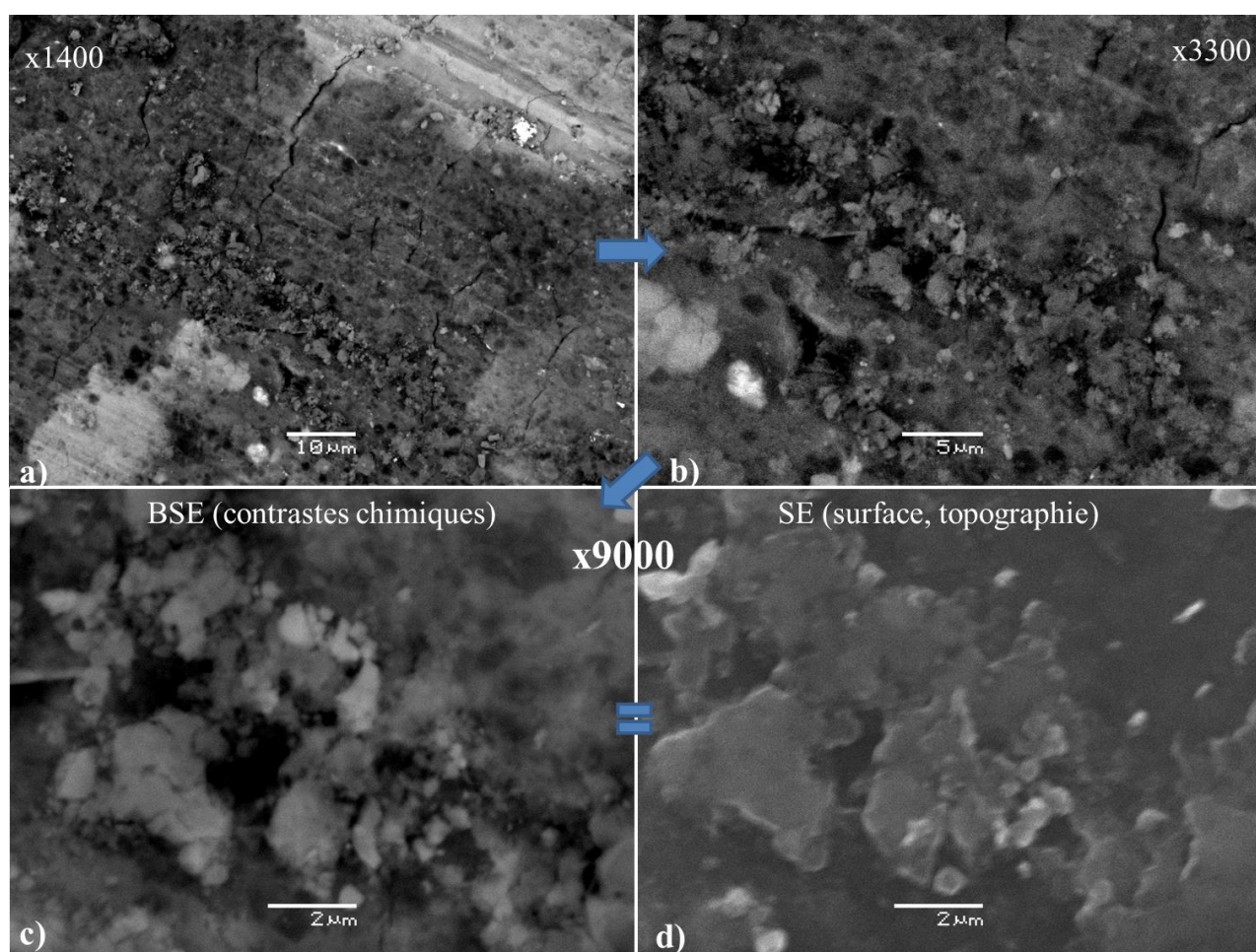


Fig.IV. 16 : Images MEB de pâte de ciment, en mode BSE (a,b,c), et SE (d). Grossissement 1400 (a), zoom sur une partie à 3300x (b), zoom supérieur à 9000x (c et d).



Les Fig.IV. 16a) et Fig.IV. 17 permettent de distinguer deux nuances de gris principales, i.e., deux domaines de composition chimique différente. Les parties les plus claires correspondent à des amas de clinker.

La Fig.IV. 16, est composée de 4 images qui correspondent à des zooms successifs que nous avons effectués sur une zone qui avait attiré notre attention : des petits bourgeonnements qui auraient pu correspondre à l'organisation de « plaques » d'aiguilles de ciment hydraté (en clair) entourant des pores (en noir). L'image **d)** en relief permet en effet de voir que les pores supposés seraient plus profonds. Mais après observation minutieuse, nous nous rendons compte que ce ne sont pas les pores qui sont en profondeur, mais les plaques qui sont en surépaisseur. En fait l'alignement de ces boursouflures semble correspondre à un problème de carbonnatation autour d'une fissure par exemple.

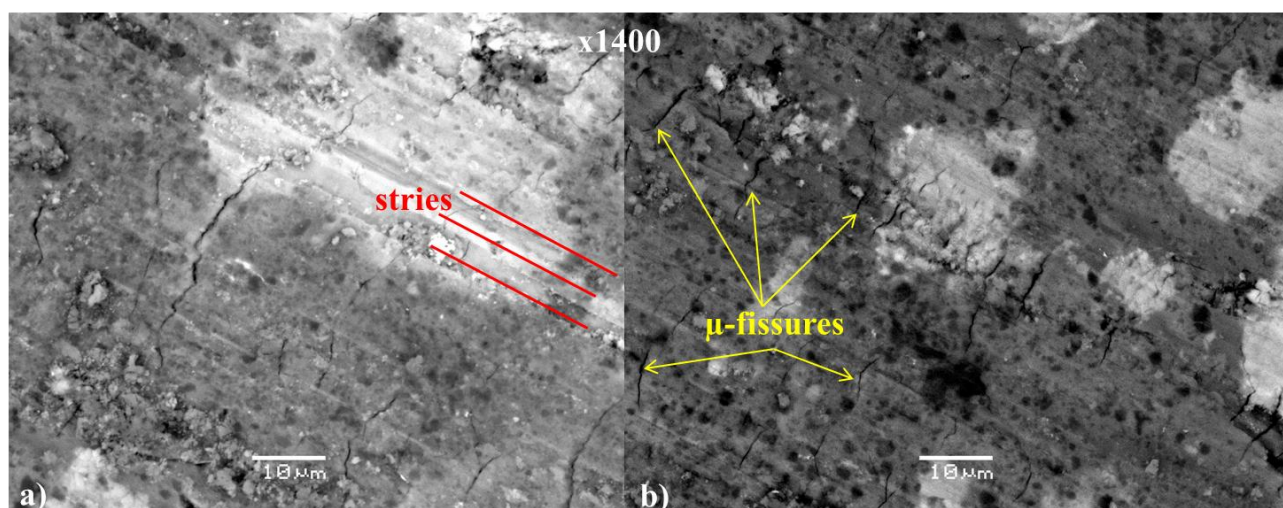


Fig.IV. 17 : Images MEB de pâte de ciment, en mode BSE, au grossissement x1400.

D'autre part, nous distinguons sur la Fig.IV. 16a) des stries orientées en diagonale, qui sont encore mieux visibles sur les images de la Fig.IV. 17. Ces stries parallèles sont manifestement un artefact dû à la découpe des échantillons et qui n'est pas observable sur un échantillon brut. En plus des stries, nous observons également des séries de microfissures parallèles entre elles et orientées perpendiculairement aux stries. Il est clair que ce sont des **artefacts** de découpe et polissage, et qu'elles ne correspondent pas à ce que nous souhaitons observer, i.e., la géométrie microscopique réelle de la pâte de ciment.

### 2.3.3 Conclusions quant à la géométrie de la pâte de ciment

Suites à ces essais d'observation de la géométrie microscopique de la pâte de ciment, nous avons conclu qu'avec les moyens techniques (bien qu'étant des outils avancés) dont nous disposons actuellement sur les laboratoires partenaires toulousains, nous n'étions pas capables d'obtenir

correctement la géométrie de ce qui correspondrait à une cellule unitaire de pâte de ciment, à l'échelle des pores. Or, comme nous l'avons vu dans la partie précédente, l'obtention théorique des paramètres macroscopiques (coefficient effectif) par changement d'échelle nécessite une représentation géométrique de la porosité de la cellule unitaire proche de celle effectivement présente dans la pâte de ciment.

Vu la difficulté à obtenir une description microscopique correcte, il est difficile d'utiliser les modèles théoriques pour obtenir une bonne évaluation des propriétés effectives à l'échelle de la pâte de ciment. Il vaut donc mieux obtenir ces propriétés par *mesure expérimentale directe*, pour obtenir une bonne description macroscopique. Indirectement, ces mesures nous fourniront, à fortiori, des informations sur la structure à petite échelle.

Nous avons donc décidé d'étudier la pâte de ciment à l'échelle à laquelle nous sommes capables d'effectuer les mesures, i.e., à l'échelle appelée « macroscopique », qui correspond à une pâte de ciment considérée comme un milieu continu équivalent, homogène, de quelques millimètres de côté. C'est à cette échelle que nous allons mesurer les propriétés caractéristiques de ce matériau, sans décrire la microstructure qui est encore actuellement difficilement accessible.

*Comme nous l'avons vu, les équations gouvernant les transferts font intervenir des paramètres dont nous allons mesurer les valeurs dans la partie suivante.*

## 3

---

### 3 CARACTERISATION DES TRANSFERTS DANS LA PATE DE CIMENT

---

#### 3.1 Expériences en mini-colonne : déterminations des paramètres de transferts

Peu d'équipes dans le monde font des mesures de sorption avec des produits chimiques aussi agressifs que le TCE. Parmi celles-ci, le principal laboratoire qui a l'habitude de travailler avec le TCE est à l'**Université d'Arizona**, dans le laboratoire d'étude des contaminants (SWES, Tucson, AZ) avec l'équipe spécialisée dans la sorption de polluants, dirigée par Mark L. Brusseau. Celui-ci nous a proposé de réaliser, entre autres, des expériences sur une mini-colonne, dont l'utilisation avec un gaz traceur permet de déterminer les paramètres de transferts, et l'utilisation avec le gaz réactif permet de faire ressortir les paramètres de sorption.

##### 3.1.1 Principe et intérêt de la méthode

La méthode ici appelée « mini-colonne », est une méthode d'étude des transferts et de sorption souvent utilisée (Musielak et al., 2012). Le principe est d'imposer un flux de composé, sous forme de **pulse**, à débit constant et connu, à travers une colonne remplie du milieu poreux à étudier, et de suivre, à la sortie de la colonne la concentration en fonction du temps, de ce composé. L'expérience est d'abord conduite pour un composant inerte, i.e., qui ne réagit pas avec le milieu, afin de déterminer les paramètres de transfert (nombre de Péclet, retard...). Ensuite, l'utilisation du composant sorbant dans les mêmes conditions permet d'étudier la sorption et d'affiner la caractérisation. Le « fitting » de courbes calculées par modèle (selon le modèles PNE présenté plus tôt) et des résultats expérimentaux permet de déterminer les valeurs des coefficients de diffusion ( $D_{eff}$ ) et de sorption ( $K_D$ ). Une autre méthode d'analyse consiste à utiliser la méthode des moments temporels.

### 3.1.2 Dispositif expérimental

Des colonnes en **inox** (matériau inerte avec les gaz utilisés) de 7 cm de long, et 2,4 cm de diamètre ont été remplies de petits morceaux (moins de 3 mm de côté) de pâte de ciment (le même type d'échantillons que ceux présentés en Fig.IV. 2).

A l'entrée de la colonne, une injection de gaz à débit constant (1ml/min) est effectuée à l'aide d'une grande seringue de 100 ml (*SGE gas tight syringe 100MR-LL-GT*) et d'un pousse seringue automatique (*KD Scientific KDS-210 Syringe pump*), à la suite de cette injection, de l'air est injecté au même débit afin d'effectuer « l'élution » de la colonne. Cette expérience a été réalisée en injectant un **gaz traceur non-réactif**, le SF<sub>6</sub> (**Hexafluorure de Soufre**).

A la sortie, des prélèvements sont effectués au même débit pour ne pas perturber le système, et analysés par chromatographie gazeuse (*GC/ECD Shimadzu GC-17A*) afin de mesurer les concentrations (cf. Fig.IV. 18).

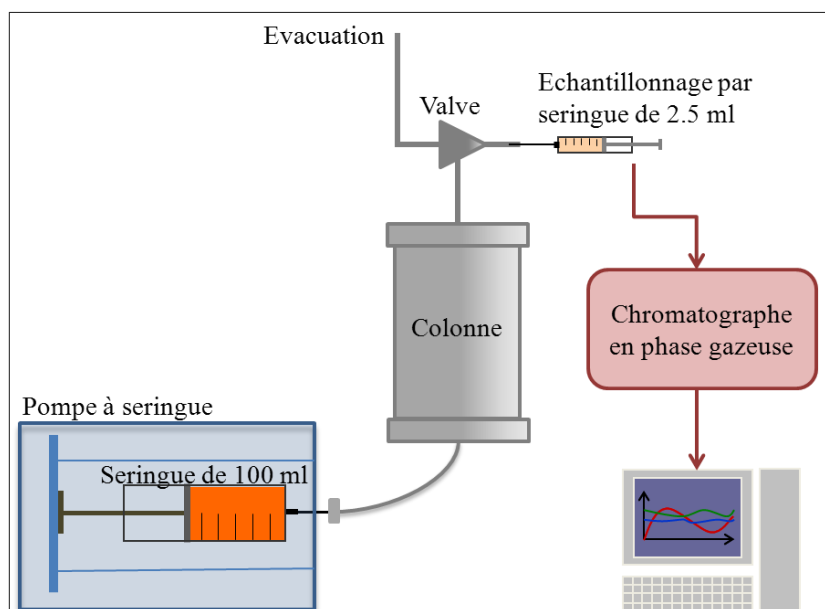


Fig.IV. 18 : Schéma du dispositif « mini-colonne ».

Le SF<sub>6</sub> provenait d'une bouteille de mélange commercial, à la concentration de 66 ppb (mélange *Air Liquide* SF<sub>6</sub>-Azote d'une pureté de 99.8%).

Le **volume poreux (PV)** de chaque colonne a été mesuré par pesée (soustraction des masses des colonnes pleine et colonne vide = masse de matériau introduit dans la colonne, en connaissant le volume de la colonne et la densité du matériau, nous calculons le « volume poreux »). Les volumes de gaz injecté ont été calculés en fonction du PV (adimensionalisation). Pour les expériences avec le SF<sub>6</sub>, nous avons injecté environ 3,5 ou 4,5 PV de SF<sub>6</sub>, puis 6 PV d'air sec. Les masses des colonnes avant et après expérience ont été contrôlées, et sont restées constantes à  $\pm 0.1$ g.

### 3.2 Théorie relative aux mesures de sorption « par pulse »

Pour étudier les phénomènes de sorption de TCE en phase gazeuse sur la pâte de ciment à l'échelle macroscopique, nous avons décidé d'utiliser un système classique basé sur l'analyse de la réponse du milieu poreux à un « pulse » (échelon) de concentration. Expérimentalement (cf. partie suivante), une colonne est remplie du milieu poreux à étudier, un flux contrôlé de composé est imposé à l'entrée de la colonne et la concentration est suivie en sortie. Nous reprenons ici succinctement le raisonnement permettant la mise en place du modèle.

Théoriquement, si un traceur non-réactif est injecté dans un milieu homogène, à simple porosité, le champ de concentration suivant une direction  $x$  obéit à la l'équation classique de convection diffusion :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon \underbrace{\left( \frac{1}{\tau} D^0 \right)}_{D_{eff}} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \mathbf{V} \frac{dC}{dx} \quad \text{IV. 18}$$

où  $C$  est la concentration du composé en phase gaz ( $\text{M L}^{-3}$ ),  $D_{eff}$  est le coefficient de diffusion effectif ( $\text{L}^2 \text{T}^{-1}$ ),  $\mathbf{V}$  est la vitesse moyenne interstitielle ( $\text{L T}^{-1}$ ),  $x$  est la distance linéaire dans la direction du flux ( $\text{L}$ ), et  $t$  est le temps ( $\text{T}$ ).

Mais si le composant se sorbe sur la phase solide du milieu poreux, le bilan de masse donne :

$$\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \mathbf{V} \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{IV. 19}$$

où  $S$  représente la quantité de composé sorbé par gramme de milieu poreux ( $\text{M L}^{-1}$ ),  $\rho$  est la masse volumique du milieu poreux ( $\text{M L}^{-3}$ ), et  $\theta$  la porosité à l'air.

Dans la plupart des cas, les modèles à l'échelle macroscopique sont basés sur l'hypothèse d'équilibre local, i.e., les variations de concentration macroscopiques suivent l'équilibre thermodynamique à l'interface fluide/solide (Luo et Niu, 2006). L'isotherme de sorption donne alors la relation entre la concentration en composé dans la phase gazeuse et sa concentration sorbée sur la phase solide. Nous rappelons que, pour une isotherme linéaire, qui comme nous l'avons vu dans le premier chapitre bibliographique, semble bien décrire le phénomène de sorption du TCE sur les matériaux solides, cette relation est simplement donnée par :

$$S = K_D C \quad \text{IV. 20}$$

où  $K_D$  est le coefficient de sorption ( $\text{L}^3 \text{M}^{-1}$ ).

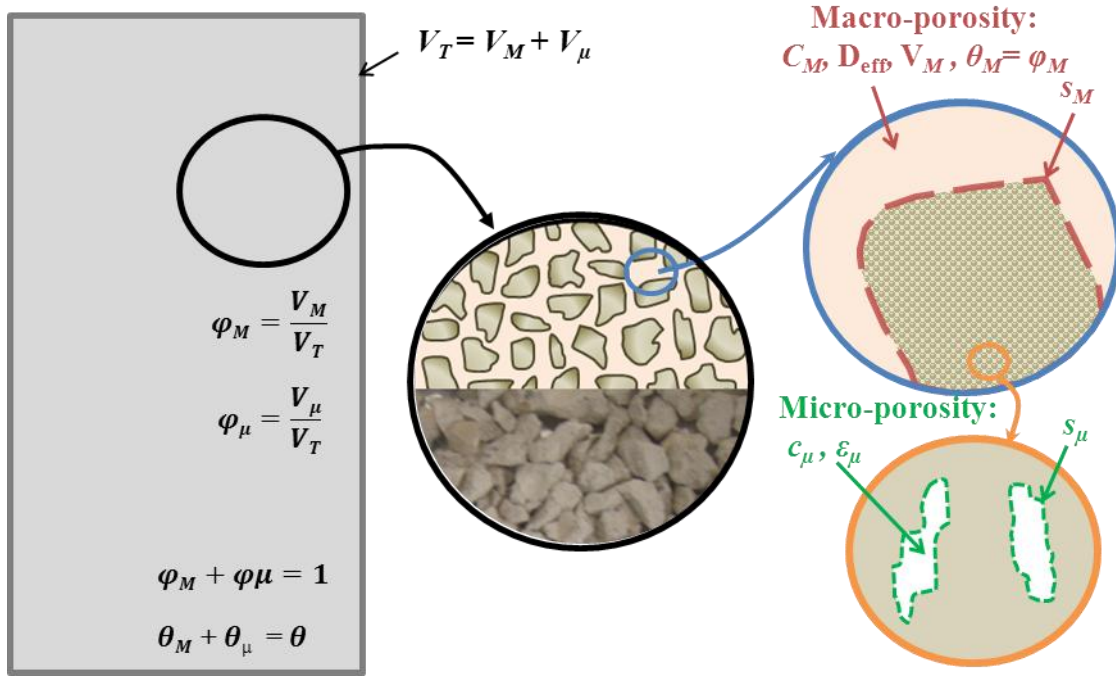
La substitution de  $S = K_D C$  dans IV. 19 donne :

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = \mathbf{D}_{eff} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \mathbf{V} \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{IV. 21}$$

où  $R$ , est appelé le « facteur de retard » et défini par :

$$R = 1 + (\rho K_D)/\theta$$

Seulement, notre milieu poreux d'étude, constitué de petits morceaux de pâte de ciment n'est pas un milieu suffisamment simple permettant de décrire les transferts avec une seule équation, mais plutôt typiquement un milieu à double porosité : la micro-porosité à l'intérieur des « grains » de pâte de ciment ( $\varepsilon_\mu$ ), et la macro-porosité constituée des espaces de vide entre les grains de ciments ( $\varepsilon_M$ ), comme décrit dans la Fig.IV. 19.



**Fig.IV. 19: Représentation schématique des deux domaines de pores dans la colonne.**  
 $V_T, V_M$ , et  $V_\mu$  sont les volumes totaux, macroscopiques et microscopiques, respectivement ( $L^3$ );  
 $\varphi_M$  et  $\varphi_\mu$  sont les fractions volumiques des domaines macro et microscopique, respectivement (-);  
 $\theta_M$  et  $\theta_\mu$  sont la porosité totale des macro et micro-domaines, respectivement ;  
 $\varepsilon_M$  et  $\varepsilon_\mu$  sont les porosités macro et micro (-), ainsi  $\varepsilon_M = 1$ , comme  $\varphi_M = \theta_M$  et  $\theta_\mu = \varphi_\mu \varepsilon_\mu$  ;  
 $c_M$  et  $c_\mu$  sont les concentrations locales dans les macro et micro-régions ( $M L^{-3}$ ) ;  
 $s_M$  et  $s_\mu$  sont les concentrations sorbées sur la pâte de ciment ( $M L^{-3}$ ) dans les macro et micropores.

La modélisation des transports à travers un tel milieu à double porosité a été largement traitée dans la littérature (Brusseau et Rao, 1990). Dans ces milieux, les composés migrent à des rythmes différents et il est possible de distinguer deux régions : la région mobile dans les macro-pores, et une région « immobile » (sans advection) dans les micro-pores. Etant donné les différences de temps caractéristiques pour les différents mécanismes de transport entrant en jeu dans les deux régions, l'hypothèse d'équilibre local ne peut pas être utilisée ici (Quintard et Whitaker, 1998 ; Ahmadi et al., 1998). Pour tenir compte de la relative indépendance des concentrations moyennes dans les régions, différents modèles ont été proposés. Les plus simples sont basés sur des approches linéaires dans chacune des deux régions, le transfert massique de la région mobile vers la région immobile étant généralement représenté par un processus cinétique de premier ordre (Van Genuchten et al., 1974).

C'est le cas du modèle appelé « **Non-équilibre physique** » (**PNE**), initialement proposé par Van Genuchten et Wagenet (1989), qui sera utilisé pour notre étude, et qui s'écrit :

Pour les concentrations moyennes dans la macro-région :

$$(\theta_M + f \rho K_D) \frac{\partial c_M}{\partial t} = \theta_M D_{eff} \frac{\partial^2 c_M}{\partial x^2} - \mathbf{q} \frac{\partial c_M}{\partial x} - \alpha(c_M - c_\mu) \quad \text{IV. 23}$$

Pour les concentrations moyennes dans la micro-région :

$$[\theta_\mu + (1 - f) \rho K_D] \frac{\partial c_\mu}{\partial t} = \alpha(c_M - c_\mu) \quad \text{IV. 24}$$

où  $c_M$  et  $c_\mu$  sont les concentrations intrinsèques moyennées sur un volume représentatif de la macro et micro région, respectivement ( $\text{M L}^{-3}$ ) ;  $\rho$  est la masse volumique du milieu poreux ( $\text{M L}^{-3}$ ) ;  $\theta_\mu$  et  $\theta_M$  sont les micro et macro-porosités (-) ;  $\mathbf{q}$  est la vitesse de filtration du gaz ( $\text{L T}^{-1}$ ) ;  $f$  est la fraction des sites de sorption qui est en contact direct avec la phase mobile dans la macro-porosité (-) ; et  $\alpha$  est le coefficient d'échange de masse ( $\text{T}^{-1}$ ).

La variable  $f$  fait référence aux systèmes dans lesquels la macro-région comporte des grains complètement accessibles au flux et peut ainsi constituer une aire spécifique significative et donc une masse de composés adsorbée non négligeable.

A ce point, il est important de discuter des quelques difficultés associées à l'usage d'un tel modèle physique. Pour interpréter les courbes d'élution il est important de comprendre que le mécanisme de retard observé sur le signal expérimental (cf. Fig.IV. 20, par exemple) peut être la signature de différents modèles de transport. Par exemple, il a été démontré par Nkedi-Kizza et al. (1984) que le modèle de non-équilibre chimique (CNE), qui prend en compte des mécanismes de sorptions en non-équilibre mène à la même signature que le modèle PNE, alors que les mécanismes internes sont très différents. Dans le modèle PNE lui-même, le retard dû à l'adsorption peut être le résultat de plusieurs paramètres mélangés, par exemple un délai peut être induit par le mécanisme de transfert vers la région immobile. De plus, il est reconnu que l'échange par diffusion dans un double milieu n'est pas exactement reproduit par un modèle d'échange linéaire (voir la discussion dans Landereau et al., 2001). En effet, plusieurs temps caractéristiques devraient être pris en compte pour obtenir une représentation précise des phénomènes, et cela pourrait être obtenu avec l'usage de modèles mixtes ou « multi-rates ». Ceci indique aussi que le coefficient d'échange de masse ( $\alpha$ ) n'est pas intrinsèque, et dépend probablement de l'identification des autres paramètres. Aussi, une erreur systématique introduite par le modèle affecte la détermination des paramètres. Tous ces aspects doivent être pris en compte pour discuter les résultats de la détermination des paramètres qui aura lieu dans la partie suivante.

Le modèle PNE est écrit de manière adimensionnelle comme (Van Genuchten et Wierenga, 1976) pour l'équation de bilan totale :

$$\beta R \frac{\partial C_M}{\partial T} + (1 - \beta) R \frac{\partial C_\mu}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_M}{\partial X^2} - \frac{\partial C_M}{\partial X} \quad \text{IV. 25}$$

et pour l'équation de bilan de masse sur le micro-domaine comme :

$$(1 - \beta) R \frac{\partial C_\mu}{\partial T} = \omega (C_M - C_\mu) \quad \text{IV. 26}$$

où les termes adimensionnels sont définis selon :

$$C_M = \frac{c_M}{c_0}, \quad C_\mu = \frac{c_\mu}{c_0}, \quad X = \frac{x}{L}, \quad T = \frac{v t}{L}. \quad \text{IV. 27}$$

où  $C_M$  et  $C_\mu$  sont les concentrations relatives dans les domaines macro et micro (-),  $c_0$  est la concentration à l'entrée de la colonne ( $\text{M L}^{-3}$ ),  $x$  et  $L$  sont les distances linéaires dans le sens de l'écoulement et la longueur de la colonne, respectivement (L);  $X$  est la distance relative (-);  $t$  est le temps (T);  $T$  est le temps normalisé, correspondant au volume poreux équivalent injecté au temps  $t$  (PV);  $v$  est la vitesse de pore moyenne dans les macro-pores et est considéré comme constante ( $\text{L T}^{-1}$ );  $D$  est le coefficient de dispersion dans la macro-région ( $\text{L}^2 \text{T}^{-1}$ ).

Cette formulation mène à ces 4 paramètres adimensionnels :

$$Pe = \frac{V L}{D_{eff}}, \quad R = 1 + \frac{\rho K_D}{\theta}, \quad \beta = \frac{\theta_M + f \rho K_D}{\theta + \rho K_D}, \quad \omega = \frac{\alpha L}{\theta v} \quad \text{IV. 28}$$

où  $Pe$  est le nombre de Péclet (-);  $R$  est le facteur de retard (-);  $\beta$  est la fraction de site de sorption à l'équilibre (-); et  $\omega$  est appelé le nombre de Damköhler (-).

Pour résumer, l'analyse conduite ici comporte 4 paramètres inconnus, que ce soit en analyse dimensionnelle ( $K_D$ ,  $D_{eff}$ ,  $f$  et  $\alpha$ ) ou adimensionnelle ( $R$ ,  $Pe$ ,  $\beta$ , et  $\omega$ ). Le coefficient de diffusion, et son nombre adimensionnel associé,  $Pe$ , sont relatifs au transfert par diffusion et à l'écoulement, et peuvent être considérés comme intrinsèque au milieu traversé (dans les conditions d'écoulement des expériences); tandis que les 3 autres paramètres servent à décrire le phénomène de sorption. Le coefficient de sorption  $K_D$ , généralement en  $\text{kg.m}^{-3}$  traduit la quantité de constituant sorbé par volume de matériau, de même que son équivalent adimensionnel  $R$ ; ces paramètres sont donc dépendant à la fois du constituant et du matériau poreux traversé; notons que dans le cas d'un constituant non sorbant,  $K_D$  prend la valeur limite de 0, et  $R$  vaut 1. Le paramètre  $f$ , qui est la proportion de site de sorption du milieu poreux en contact avec les macropores, est intrinsèque au milieu poreux (et si ce paramètre prend la valeur limite de 1, alors il n'y a pas de domaine microporeux), mais le paramètre adimensionnel associé,  $\beta$ , prend également en compte le  $K_D$ , donc dépend lui du constituant sorbant. Quant aux paramètres  $\alpha$  et  $\omega$  relatif à l'échange entre les domaines micro-et macroscopiques, ils ne sont pas, non plus, intrinsèque au milieu poreux, et le cas limite notable ici correspond à la valeur de 0 pour  $\alpha$  (et donc  $\omega$ ), i.e. qu'il n'y a pas d'échange entre les domaines micro-et macroscopiques.

Le modèle mathématique qui sera utilisé pour analyser les expériences en mini-colonne sera basé sur les équations IV.25 et IV.26, résolues pour une colonne semi-infinie avec un « pulse » de concentration en entrée. Nous utiliserons les conditions initiales et limites suivantes (selon Van Genuchten et Parker, 1984) :

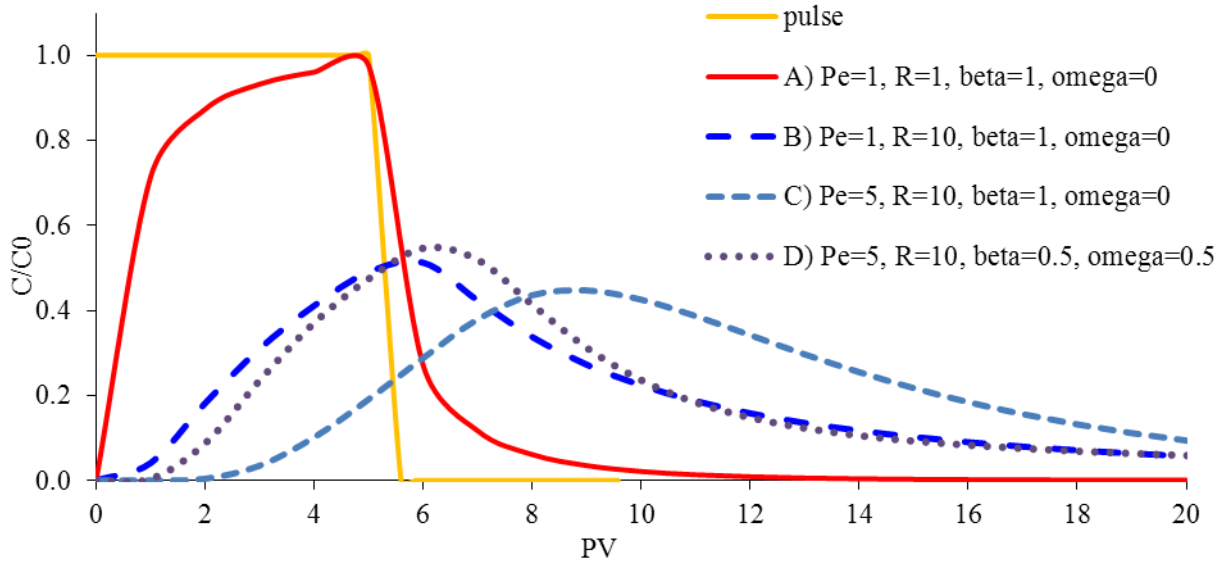


$$\lim_{X \rightarrow 0^+} \left( C_M - \frac{1}{Pe} \frac{\partial C_M}{\partial X} \right) = \begin{cases} 1 & 0 \leq T < T_1 \\ 0 & T \geq T_1 \end{cases} \quad \text{IV. 29}$$

Pour la condition en sortie (concentration à  $x=L$ ), il est pratique de considérer une concentration nulle loin de  $x=L$  :

$$\lim_{X \rightarrow \infty} C_M(X, T) = 0 \quad C_M(X, 0) = C_\mu(X, 0) = 0 \quad \text{IV. 30}$$

Nous illustrons dans la Fig.IV. 20 des exemples de courbes de percée obtenues avec ce modèle (sous Excel avec CXTFIT, cf partie suivante) afin d'apprécier l'influence des paramètres sur la concentration. Nous pouvons remarquer, en particulier, que le facteur de retard  $R$  joue sur l'étalement dans le temps des concentrations, le nombre de Péclet déplace la courbe dans le temps, tandis que  $\beta$  et  $\omega$  influencent la symétrie de la courbe.



**Fig.IV. 20: Exemple de courbes de percées obtenues par le modèle pour différents cas, avec un pulse de 5PV :**  
**A) Traceur non-réactif, B) Equilibre de sorption, C) Equilibre de sorption avec un nombre de Péclet élevé,**  
**D) Non-équilibre de sorption.**

Ainsi, la confrontation des résultats expérimentaux et des courbes théoriques, obtenues par le modèle, permet d'estimer les paramètres du transport :  $Pe$ ,  $R$ ,  $\beta$  et  $\omega$ . Cette détermination est possible en utilisant les courbes de percée obtenues en traçant la concentration relative ( $C/C_0$ ) en fonction du temps normalisé (PV) et en itérant sur les valeurs des paramètres jusqu'à obtenir des résultats similaires, à une précision donnée près (« fitting »).

### 3.3 Données expérimentales

Les expériences d'analyse de pulse ont été conduites sur 4 colonnes, dont les caractéristiques sont données dans le Tableau IV. 4

Tableau IV. 4 : Caractéristiques des colonnes et des expériences avec gaz traceur

	Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3	Colonne 4
Masse à vide, $m_e$ (g)	585	591	584.2	590.8
Masse remplie, avant expérience, $m_f$ (g)	610.9	618.1	610.4	619.6
Masse de morceaux de pâte cimentaire dans la colonne, $m_c = m_f - m_e$ (g)	25.9	27.1	26.2	28.8
Volume de la colonne (cm <sup>3</sup> )	24.23			
Masse volumique, $\rho$ (g cm <sup>3</sup> )	1.07	1.12	1.08	1.19
Fraction volumique d'air dans le milieu macroscopique, $\phi_M = \theta_M$ (-)	0.55	0.53	0.55	0.50
Fraction volumique d'air dans le milieu microscopique, $\phi_\mu = 1 - \phi_M$ (-)	0.45	0.47	0.45	0.50
Micro-porosité totale, $\theta_\mu = \varepsilon_\mu \phi_\mu$ (-)	0.044	0.046	0.045	0.049
Porosité totale, $\theta = \theta_M + \theta_\mu$ (-)	0.594	0.576	0.594	0.549
Volume poreux, $PV$ (cm <sup>3</sup> )	14.46	14.01	14.35	13.37
Masse après l'expérience avec TCE (g)	611.1	618.2	610.5	619.8
Masse après l'expérience avec SF <sub>6</sub> (g)	611.2	618.3	610.6	619.9
Paramètres de l'expérience de transfert de vapeurs de SF <sub>6</sub>				
Volume exact de SF <sub>6</sub> injecté (PV)	3.39	3.53	4.5	4.49
Volume exact d'air injecté pour l'élution (PV)	7.99	6.42	4.17	5.24

Les courbes de percée ont été obtenues en traçant la concentration relative ( $C/C_0$ , avec  $C_0$  la concentration injectée en tête de colonne) en fonction du volume poreux ( $PV$ , équivalent d'un temps adimensionnel), et sont présentées en Fig.IV. 21.

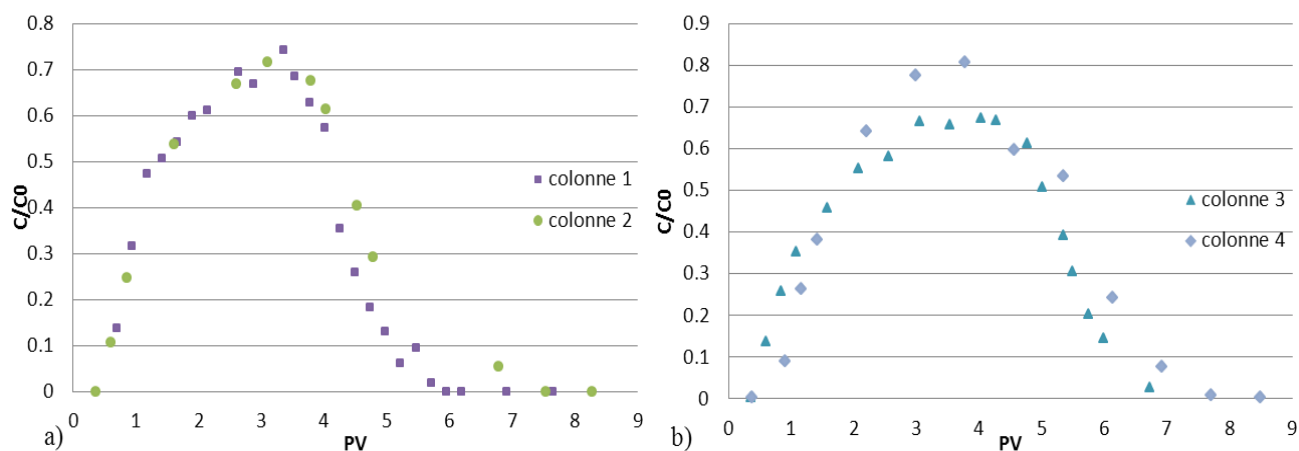


Fig.IV. 21 : Courbes de percée du SF<sub>6</sub>, a) pour une injection de 3,5 PV ; b) pour une injection de 4.5 PV.

Les résultats des expériences avec le gaz traceur sont **cohérents** les uns avec les autres et **reproductibles**. Les courbes de percée pour le SF<sub>6</sub> sont rapides, en partie **symétriques**, et montrent un **retard négligeable** (les montées en concentration sont visibles rapidement après l'injection et sont quasiment verticales) et ne présentent pas de queue de désorption, indiquant un comportement de transport idéal dans la colonne (ce qui était attendu pour un gaz « traceur »).

### 3.4 Méthodes d'analyse des données

Deux méthodes complémentaires ont été utilisées pour analyser les données : la résolution du modèle PNE en utilisant le code CXTFIT sous Microsoft Excel<sup>®</sup>, ainsi que la méthode des moments.

- **Utilisation de CXTFIT**

CXTFIT est un code d'estimation de paramètres, public et très utilisé, résolvant les équations du modèle PNE, présenté plus tôt, et utilisant la méthode des moindres carrés pour **optimiser l'estimation des variables**  $Pe$ ,  $R$ ,  $\beta$  and  $\omega$ . Il a été développé sous Microsoft Excel par Torridge et al. (1995), puis plusieurs fois mis à jour, et aujourd'hui disponible gratuitement sur le site internet de l'Université de Riverside ([www.ars.usda.gov](http://www.ars.usda.gov)).

Après la détermination des 4 variables adimensionnelles, le coefficient de dispersion  $D$  ( $=\nu L/Pe$ ) peut être estimé à partir du nombre de Péclet et les valeurs connues de la longueur de la colonne  $L$  et la vitesse du gaz dans les pores  $\nu$  (estimée à partir du débit d'injection et des dimensions de la colonne).

La précision de l'ajustement des paramètres calculés sur les données expérimentales est évaluée en calculant le coefficient de détermination ( $r^2$ ) et la racine des moindres carrés ( $RMSE$ ) :

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (C^* - \hat{C}^*)^2}{n_d - n_f}} \quad \text{IV. 31}$$

où  $C^*$  est la concentration relative mesurée en sortie;  $\hat{C}^*$  est la concentration relative correspondante calculée par le modèle ;  $n_d$  est le nombre de données et  $n_f$  le nombre de paramètres ajustés.

- **Méthode des moments**

Les courbes de percées contenant le plus de données (colonnes 1 et 3) ont aussi été analysées en utilisant la méthode des moments, faisant ressortir les propriétés géométriques des courbes, et permettant de calculer le facteur de retard et le recouvrement de la masse initiale du système, comme décrit dans les travaux de Govindaraju et Das (2007), qui ont aussi utilisé le modèle PNE.

Les moments temporels absolus ( $\mu$ ), normalisés ( $\mu^*$ ) et centraux ( $m$ ), ont été calculés selon les équations suivantes :

$$\mu_n = \int_0^\infty T^n C(Z, T) dT \quad \text{IV. 32}$$

$$\mu_n^* = \frac{\mu_n}{\mu_0} \quad \text{IV. 33}$$

$$m_n = \frac{1}{\mu_0} \int (T - \mu_1^*)^n C(Z, T) dT \quad n \geq 2 \quad \text{IV. 34}$$

Le “moment temporel 0” a été calculé pour déterminer la masse totale de composant élué dans la colonne, puis normalisé par la masse injectée connue, afin d’obtenir le pourcentage de recouvrement de masse du système.

Le temps de séjour moyen du composé a été déterminé en soustrayant la moitié du pulse injecté (en PV) du ratio du premier moment temporel et du moment 0.

Les valeurs des moments ( $\mu$ ) et moments centrés ( $m$ ) obtenues sont présentés dans le Tableau IV. 5.

**Tableau IV. 5 : Valeurs de moments calculés pour les expériences avec gaz traceur des expériences 3 et 1.**

	exp#3 SF6	exp#1 SF6
Volume du pulse(PV)	4.88	3.66
$\mu_0$	<b>4.72</b>	<b>3.53</b>
$\mu_1$	17.62	10.34
$\mu_2$	77.13	35.48
$\mu_3$	372.44	136.14
<b>Recouvrement de masse (%)</b>	<b>96.71</b>	<b>96.64</b>
$m_1$	1.30	1.10
$m_2$	2.40	1.48
$m_3$	-0.02	0.50

Les valeurs de recouvrement de masse sont proches de 100%, ce qui est un signe de qualité des mesures.

Les calculs des paramètres de transport à partir des moments ont été effectués selon les équations proposées par Govindaraju et Das (2007) :

$$v = \frac{L}{m_1}, \quad \text{et} \quad D = \frac{m_2 v^3}{2 R^2 L} \quad \text{IV. 35}$$

$$\text{et :} \quad \beta = 1 - \frac{3(m_2 Pe - 2R^2)^2}{2 R Pe (m_3 Pe - 6 m_2 R)} , \quad \omega = \frac{2(1 - \beta)^2 R^2 Pe}{m_2 Pe - 2 R^2} \quad \text{IV. 36}$$

### 3.5 Résultats de l'analyse des résultats pour le gaz traceur

L'utilisation de CXTFIT a permis d'obtenir des courbes de percée calculées très proches des résultats expérimentaux, l'exemple des résultats de la colonne 3 sont montrés en exemple dans la Fig.IV. 22, et les valeurs estimées des paramètres pour les colonnes 1 et 3 sont présentés dans le Tableau IV. 6.

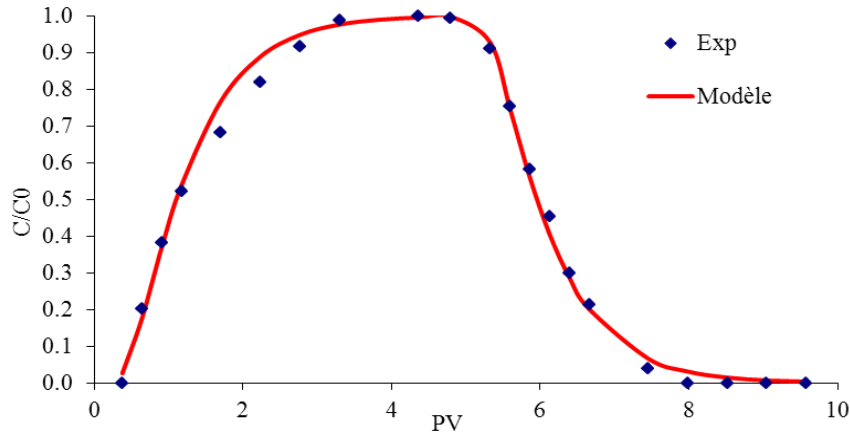


Fig.IV. 22 : Résultats du fitting entre courbe expérimentale et calcul par CXTFIT, pour la colonne 3 et le SF<sub>6</sub>.

Tableau IV. 6 : Résultats de l'estimation des paramètres par la méthode des moments (MOM) et la méthode des moindres carrés (CXTFIT) pour les expériences d'injection de SF<sub>6</sub> (les valeurs en italique pour  $\beta$  et  $f$  étaient  $>1$ , mais ont été réduites à 1 pour des raisons de cohérence)

		Exp #1 SF6		Exp #3 SF6	
Meilleure estimation obtenue	RMSE	MOM	CXTFIT	MOM	CXTFIT
	r <sup>2</sup>		0.39		0.31
Paramètres adimensionnels	$R$	1.10	1.30	1.295	1.30
	$Pe$	7.72		7.75	
	$\beta$	<i>1</i>	0.87 - 0.94	<i>1</i>	0.8 - 0.9
	$\omega$	0.44	1	1	1
Paramètres dimensionnels	$D$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	2.80x10 <sup>-3</sup>	[4.32 - 4.41] x10 <sup>-3</sup>	2.43x10 <sup>-3</sup>	[4.32 - 4.56] x10 <sup>-3</sup>
	$K_D$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.05	0.167	0.16	0.19
	$f$	<i>1</i>	0.7 - 0.98	<i>1</i>	0.38 - 0.81
	$\alpha$ (s <sup>-1</sup> )	3.02x10 <sup>-4</sup>	4.07x10 <sup>-4</sup>	6.86x10 <sup>-4</sup>	4.07x10 <sup>-4</sup>

Les deux méthodes d'analyse ne donnent pas exactement les mêmes résultats, mais il apparaît tout de même clairement que le facteur de retard pour le SF<sub>6</sub> est très faible (moins de 1.3) ce qui était prévisible pour un traceur non-réactif. Le coefficient de dispersion effectif de l'ordre de  $3.10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  est dans une gamme de valeur acceptable.

Ce coefficient effectif correspond à une tortuosité de 32,33, ce qui est, comme attendu, bien plus élevée que la tortuosité de la cellule unitaire utilisée dans la partie précédente (Fig.IV. 15).

### 3.6 Déterminations des paramètres de sorption pour le TCE sur la pâte de ciment

Sur le même principe des expériences réalisées avec le gaz traceur SF<sub>6</sub>, des expériences de « pulse » de TCE ont été menées. En fait, pour chaque colonne, l'expérience de transfert de TCE avait été réalisée en premier, puis celle avec le SF<sub>6</sub> (pour des raisons de disponibilités du matériel).

Du TCE sous forme vapeur à **quasi-saturation** (environ 400 g.m<sup>-3</sup>) a été injecté : environ 6 PV de TCE, puis 50 PV d'air sec. Le TCE provenait de prélèvements effectués dans des flacons préalablement préparés, contenant du TCE liquide et une phase gazeuse à saturation.

Les colonnes et le matériel sont les mêmes que dans le cas précédent, excepté le chromatographe pour les mesures de concentration qui est ici un GC/FID (GC/FID, Shimadzu GC-17A). Les caractéristiques des quatre expériences sont données dans le Tableau IV. 7.

Tableau IV. 7. Caractéristiques des expériences conduites avec le TCE (suite du Tableau IV. 4)

Paramètres de l'expérience de transfert de vapeurs de TCE				
	Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3	Colonne 4
<b>Volume exact de TCE injecté (PV)</b>	6.22	6.64	6.3	6.28
<b>Volume exact d'air injecté pour l'élution (PV)</b>	10.72	50.32	49	52.36

Les résultats expérimentaux sont présentés dans la Fig.IV. 23, en comparaison avec les résultats obtenus pour les expériences avec le gaz traceur.

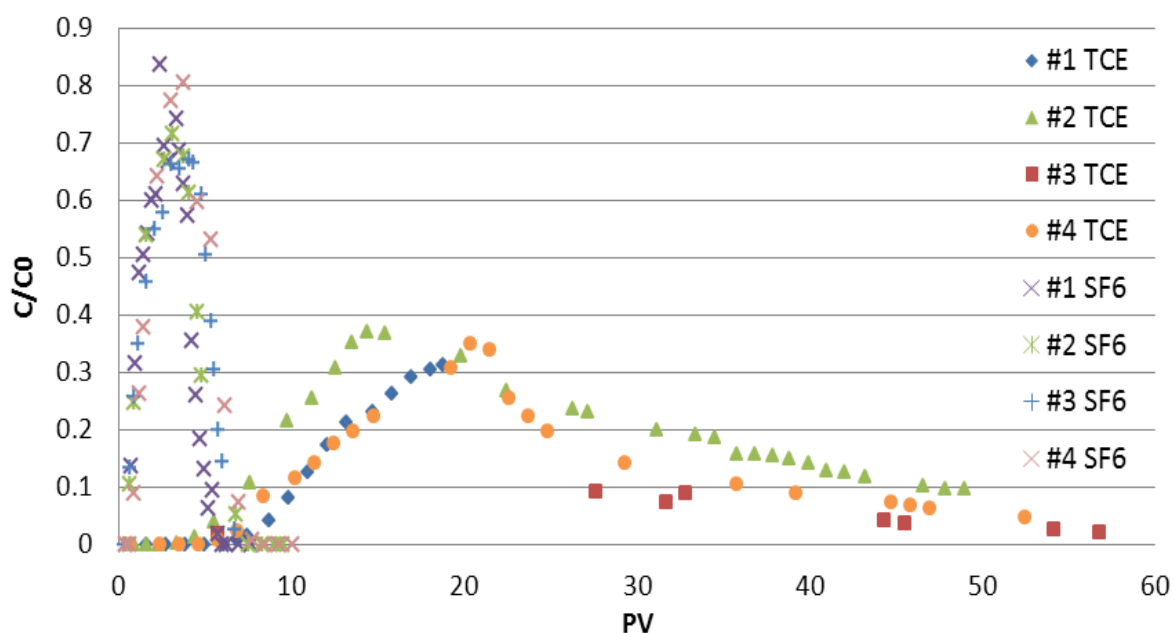


Fig.IV. 23 : Comparaison des courbes de percée pour les expériences avec le SF<sub>6</sub> et le TCE.

Les courbes pour le TCE présentent des « **queues résiduelles** » tant à l'arrivée du TCE qu'au moment de l'élution, ce qui illustre une **rétenction sur le matériau** pâte de ciment.

Les légères différences entre les quatre ensembles de données expérimentales sont expliquées par le fait que les quatre colonnes ne sont pas exactement identiques (voir Tableau IV. 7). Nous pouvons voir sur la Fig.IV. 23., que la première expérience de TCE a été menée pour seulement 20 PV au total, parce que l'importance de la sorption des vapeurs de TCE sur la pâte de ciment n'était pas prévisible, et nous ne nous attendions pas à ce qu'elle soit si importante. D'autre part, les résultats de l'expérience 3, présentent seulement quelques points, les points manquant étant liés à un problème de connexion entre le chromatographe et l'ordinateur pendant l'analyse des autres échantillons, mais les points obtenus permettent tout de même d'observer la queue d'élution de la courbe de percée.

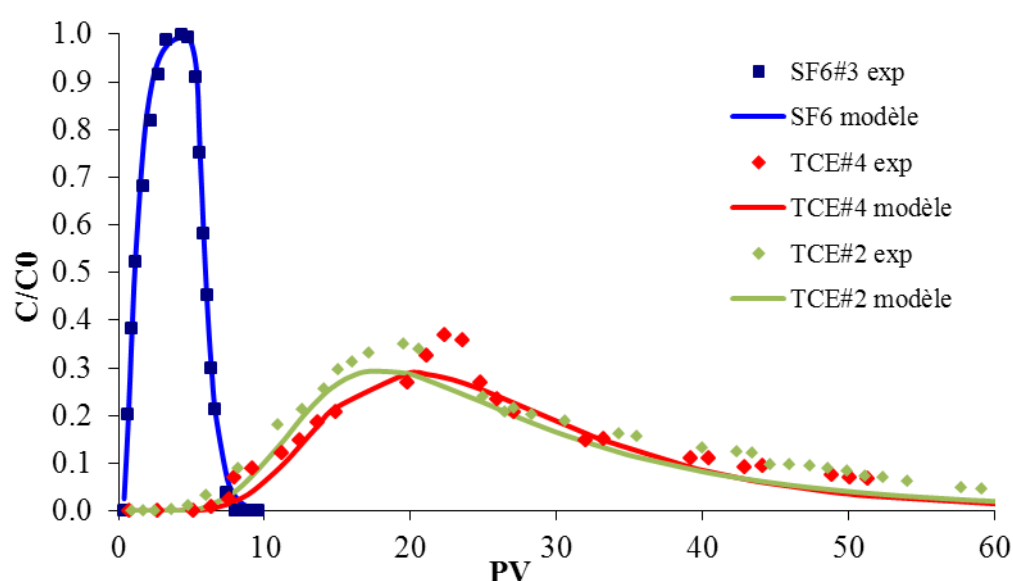
Pour l'analyse, seules les colonnes 2 et 4 qui contenaient suffisamment de données ont été traitées. Les valeurs des calculs des moments sont présentées dans le Tableau IV. 8.

**Tableau IV. 8 : Valeurs de moments calculés pour les expériences avec TCE des colonnes 4 et 2.**

	exp#4 TCE	exp#2 TCE
Volume du pulse(PV)	6,90	7,22
$\mu_0$	7,27	8,30
$\mu_1$	199,46	175,09
$\mu_2$	6494	7584,10
$\mu_3$	242346	287732,01
Recouvrement de masse (%)	105,4	115,14
$m_1$	23,99	22,60
$m_2$	140,35	164,05
$m_3$	1116,37	138,87

Les résultats des modélisations sont présentés dans la Fig.IV. 24 et le

Tableau IV. 9.



**Fig.IV. 24 : Représentation graphique des meilleurs fittings obtenus pour les expériences de SF<sub>6</sub> 1, TCE 2 et 4.**

Tableau IV. 9 : Résultats de l'estimation des paramètres par la méthode des moments (MOM) et la méthode des moindres carrés (CXTFIT) pour les expériences d'injection de TCE.

		Exp #2 TCE		Exp #4 TCE	
		MOM	CXTFIT	MOM	CXTFIT
Meilleure estimation obtenue	RMSE		0.32		0.31
	r <sup>2</sup>		0.94		0.94
Paramètres adimensionnels	<i>R</i>	22.60	22.5	23.99	24
	<i>Pe</i>	8.30	7.51	7.27	7.53
	$\beta$	0.90	0.87	0.92	0.97 - 0.98
	$\omega$	0.42	0.7 - 0.8	0.38	0.8 - 1
Paramètres dimensionnels	<i>D</i> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	4.80x10 <sup>-3</sup>	4.48x10 <sup>-3</sup>	4.80x10 <sup>-3</sup>	4.46 x10 <sup>-3</sup>
	<i>K<sub>D</sub></i> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	9.43	11.82	10.61	10.61
	<i>f</i>	0.90	0.87	0.92	0.97 - 0.98
	$\alpha$ (s <sup>-1</sup> )	2.88x10 <sup>-4</sup>	[2.85 – 3.26] x10 <sup>-4</sup>	2.61x10 <sup>-4</sup>	[3.01 – 3.76] x10 <sup>-4</sup>

Encore une fois, les résultats obtenus avec les deux méthodes sont relativement proches. Le coefficient de retard pour le TCE (environ 23,3, avec un écart-type de 4,5%) est bien plus élevé que pour le SF<sub>6</sub>, ce qui mène à un coefficient de sorption *K<sub>D</sub>* de **10,6 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>** (écart-type de 9,6%). Cette valeur est élevée, et implique que la sorption n'est **pas négligeable** dans la pâte de ciment. Cette forte importance du phénomène de sorption, qui influe sur l'établissement des régimes établis, peut avoir des conséquences particulièrement importantes lors de variations de pression atmosphérique, par exemple, qui engendre un régime transitoire, avec des phénomènes possibles de stockage-relargage du polluant dans le béton.

D'autre part, notons que les valeurs obtenues pour *f* sont proches de 1 (de 0,87 à 0,98), ce qui signifie que la proportion des sites de sorption microscopique est finalement relativement faible (de 2 à 13% selon les résultats obtenus), et que dans certains cas, le ciment pourrait être décrit par un simple milieu, avec de faibles erreurs. Avec nos résultats expérimentaux, le fitting obtenu était tout de même toujours meilleur avec le modèle de double milieu qu'avec un simple.

Une méthode supplémentaire a été testée pour compléter ces mesures et confirmer le coefficient de sorption, la mesure par « batch ». celle-ci est présentée en annexe A-6, mais n'a pas abouti.



## CONCLUSION DU CHAPITRE :

L'étude dans ce chapitre de la pâte de ciment a permis, à défaut de pouvoir décrire correctement la géométrie du milieu à l'échelle microscopique pour obtenir théoriquement les principaux paramètres caractérisant le transfert de polluant à travers ce milieu (ce qui reste actuellement une gageure), de déterminer expérimentalement ces paramètres à l'échelle macroscopique, à savoir : coefficient de diffusion effectif (donc tortuosité) et coefficient de sorption. Il a notamment été mis en évidence que le phénomène de sorption du TCE sur ce matériau est non négligeable et peut avoir des conséquences importantes sur la pollution dans l'air ambiant, en particulier en régime transitoire. Nous allons maintenant étendre l'étude au béton « complet », matériau plus complexe.



# **CHAPITRE V :**

## **CARACTERISATION DU BETON**



---

## 1 GENERALITES SUR LES BETONS ET ORIGINE DE NOS ECHANTILLONS

---

Dans le chapitre précédent, nous avons commencé par étudier une « partie » du béton : la pâte de ciment. Nous allons maintenant complexifier le problème en étudiant le béton « complet », c'est-à-dire le béton comprenant les granulats enrobés de la pâte de ciment. Toutes les propriétés du béton et de la pâte cimentaire présentées dans le chapitre précédent restent valables, mais les granulats vont créer des hétérogénéités et des particularités que nous présentons ici.

### 1.1 Les granulats et leur interface avec la pâte cimentaire

La liaison qui s'établit au cours de l'hydratation entre la pâte de ciment et les matériaux qu'elle enrobe se traduit par une zone de pâte particulière appelée " **auréole de transition** " ou interface pâte-granulats. Son épaisseur augmente avec la taille du granulats mais est toujours inférieure à 50  $\mu\text{m}$ . Dans cette zone, la pâte de ciment présente une **cohésion plus faible**, due à un excès local d'eau, car au moment du gâchage, un film liquide s'adsorbe sur la surface du granulats. Tant du point de vue mécanique que du point de vue de la durabilité ou perméabilité, ces zones constituent les "maillons faibles" du matériau (Buil et Olivier; 1992).

Les granulats peuvent être d'origine siliceuse ou calcaire. Dans le premier cas, l'interface pâte granulats constitue une zone où les hydrates sont faiblement liés aux granulats et s'en détachent facilement. Par contre, avec des granulats calcaires, le matériau présente de meilleures caractéristiques mécaniques et une perméabilité faible malgré la porosité des granulats (Baroghel-Bouny, 1994).

En cas de contraintes imposées au béton, les fissures se localiseront donc préférentiellement le long de ces interfaces avec les granulats.

### 1.2 La fissuration du béton

La faible capacité de déformation et la faible résistance en traction rendent le béton très sensible à la fissuration. Dans le génie civil, les fissures du béton, qui peuvent avoir différentes origines

(mécanique, thermique, physico-chimique), sont très étudiées car elles offrent des chemins préférentiels pour la pénétration de différents agents potentiellement agressifs (liquides, gaz, ions) et jouent donc un rôle important sur la durabilité et les propriétés de transfert du béton. Ainsi, plusieurs thèses sont consacrées à l'étude des fissures du béton et, pour plus de détails, le lecteur pourra se référer à Tognazzi-Lawrence, 1998 ; Mahmoud, 2006 ; ou Lagcha, 2006 par exemple. Ici nous présentons de façon succincte les principaux types de fissuration.

En effet, les bétons sont très fréquemment fissurés, car l'origine des fissures peut être liée à plusieurs phénomènes :

- Fissures d'**origine mécanique** : la fissuration peut se produire par compression, traction, cisaillement, aussi bien sous chargement statique qu'en fatigue, sous l'effet des charges de service ou des surcharges ou lors du déplacement des charges.
- Fissures d'**origine physico-chimique** : ressuage (exsudation superficielle d'une partie de l'eau de gâchage à la face supérieure du béton frais) ; retrait plastique (dessiccation qui se manifeste avant et pendant la prise du béton) ; retrait par auto-dessiccation (aussi appelée « contraction Le Chatelier », qui a lieu au cours de l'hydratation de la pâte de ciment) ; réactions alcali-silice (réaction chimique entre la silice amorphe ou mal cristallisée contenue dans les granulats réactifs et certains ions de la solution interstitielle)...
- Fissures d'**origine thermique** : les variations de températures entraînent des cycles de dilatation et de contraction du matériau qui peuvent le fissurer. Entre autre, les réactions d'hydratation du ciment, fortement exothermiques, peuvent engendrer ce phénomène.

Les fissures, qui sont des chemins préférentiels pour le transfert des polluants gazeux, dans notre cas, sont donc des singularités du béton à prendre en compte. D'autant plus que, de manière générale, les dalles des bâtiments sont toutes plus ou moins fissurées, suivant l'âge de cette dalle sa composition initiale, et les sollicitations auxquelles elle a été soumise. Pour notre étude, nous avons donc choisi de travailler avec des échantillons de béton à différents niveaux de fissuration. L'aspect de la fissuration est traité au chapitre suivant.

### 1.3 Origine de nos échantillons

Les échantillons de béton sur lesquels nous avons travaillé sont tous issus de carottages effectués dans une seule dalle fabriquée par le CSTB (Fig.V. 1). Les dimensions de ces dalles de béton armé de 1,5 m de diamètre et 10 cm d'épaisseur ont été prévues pour les expériences de diffusion avec dépression sur le bassin expérimental SCERES du LHyGeS, également partenaire du projet. Cette dalle a été « vieillie » artificiellement par une série de flexions par chargement central, qui ont créé des fissures et microfissures.



Fig.V. 1 : Dalle de béton fissurée sur laquelle sont tracés les échantillons à carotter.

A partir de cette dalle, 30 carottes de **15 cm** de diamètres ont été découpées. Ce diamètre de 15 cm est adapté aux mesures normalisées de perméabilité avec l'appareil de Cembureau® (cf. paragraphe suivant). Nous avons sélectionné une dizaine de carottes, sur des critères visuels de fissuration (Fig.V.2), afin d'avoir une gamme la plus étendue possible.

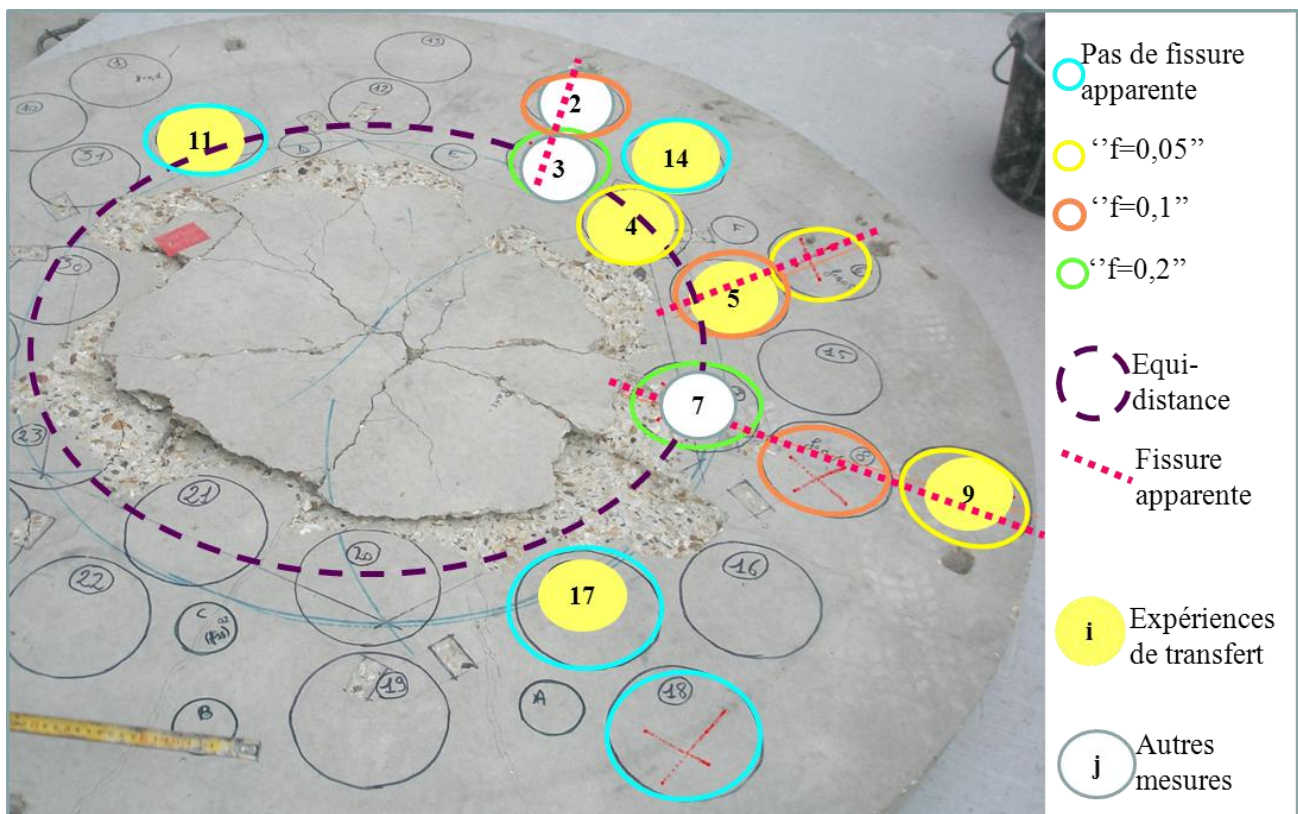


Fig.V.2 : Sélection des galettes. « f » est l'ouverture des fissures, à vue d'œil, en mm.

Nous avons donc une série d'échantillons plus ou moins fissurés et perméables en fonction de leur localisation originelle sur la dalle : les galettes provenant du centre de la dalle ou proche des grosses fissures radiales seront globalement plus fissurées que celles provenant des bords.

Chaque carotte est identifiée par un numéro (visible sur la Fig.V.2). Les carottes ont été coupées en deux, afin d'obtenir des galettes d'un peu moins de **5 cm d'épaisseur**, et identifiées par le numéro de la carotte d'origine indexé d'une lettre (A pour la galette face supérieure, B pour la galette inférieure, dans le sens du coulage de la dalle d'origine). La découpe des carottes de béton a été réalisée au LMDC, mais c'est une opération délicate (en particulier pour les galettes fissurées) et plusieurs galettes ont été cassées ou abîmées lors de la découpe. Sur les galettes de moins de 5 cm d'épaisseur en bon état, nous avons mesuré la perméabilité puis conduit nos expériences. Certaines galettes ont été redécoupées pour obtenir des galettes de 5,6 cm de diamètre, adaptées à notre dispositif de colonne, le reste des morceaux a servi aux mesures de porosité et autres caractérisations (cf. Fig.V.3).

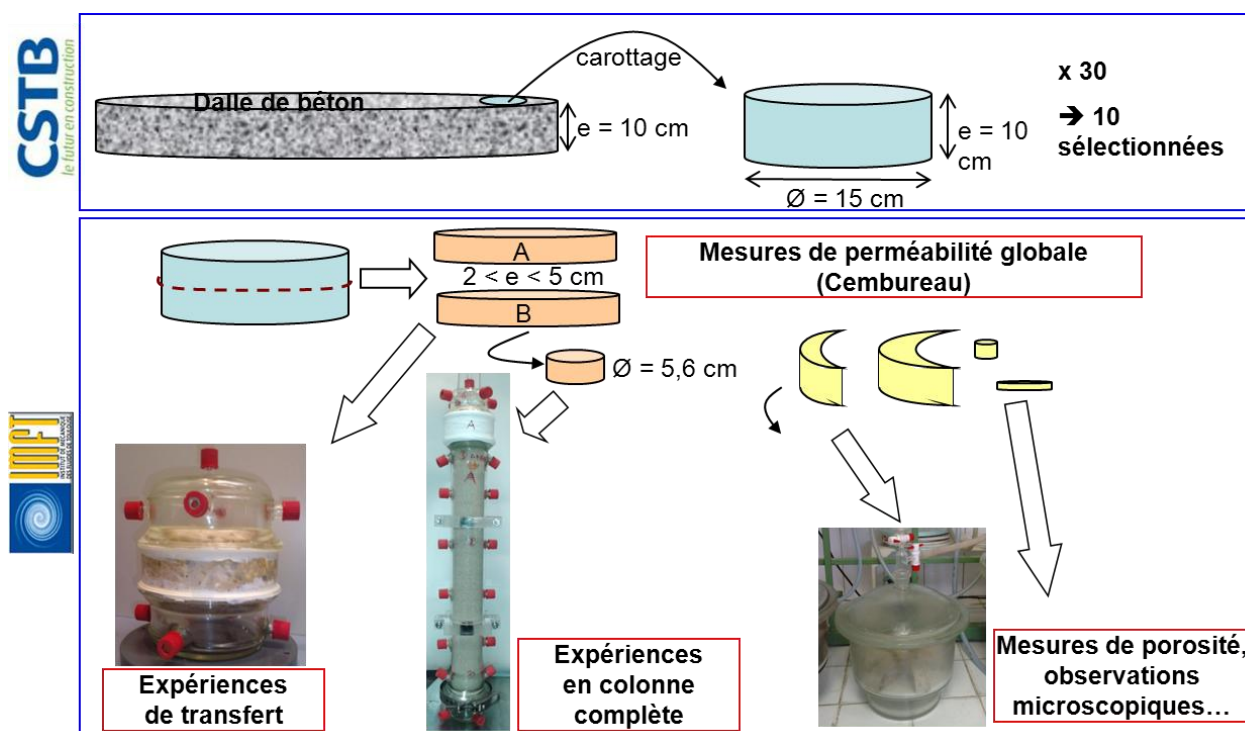


Fig.V.3 : Provenance des échantillons de béton utilisés.

La composition du béton est donnée dans le Tableau IV.1 du chapitre précédent, et rappelée dans le Tableau V.1. Le béton, « non-usé », a une résistance de 35 MPa à 28 jours, ce qui correspond à un béton standard pour les dalles d'habitation.



Tableau V.1: Composition du béton utilisé

Composition du béton		Majeurs de la composition chimique du ciment CEMII/A (%)	
Composants	Dosage (kg.m <sup>-3</sup> )		
Ciment (CEM II/A 32,5 CE CP2 NF)	350	CaO	62.38
Sable 0/8 (« Bouaffle Recomposé »)	982	SiO <sub>2</sub>	15.58
Gravier (« 4/14 RC La Brosse »)	814	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.16
Superplastifiant (Chrystoplast Oméga 132)	2	SO <sub>3</sub>	2.83
Eau	196	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.81
		MgO	0.79
		K <sub>2</sub> O	0.78

*L'étude expérimentale détaillée du matériau béton est un exercice délicat et complexe du fait de la variété des éléments qui le composent, de son conditionnement ou encore des sollicitations mécaniques, thermiques, ou chimiques auxquelles il est soumis. La caractérisation précise de nos échantillons a donc été nécessaire.*



---

## 2 CARACTERISATION DU BETON : MILIEU COMPLEXE ET HETEROGENE

---

Nous avons effectué nous même quelques mesures de caractérisation du béton, afin de bien maîtriser les valeurs des paramètres entrant dans la modélisation de notre problème : porosité, perméabilité, coefficients de sorption et de diffusion, etc. Nous avons aussi souhaité vérifier que ces propriétés du béton n'étaient pas modifiées par le contact avec le TCE, qui est connu pour être un solvant très agressif.

### 2.1 Caractérisation visuelle du béton et de ses granulats

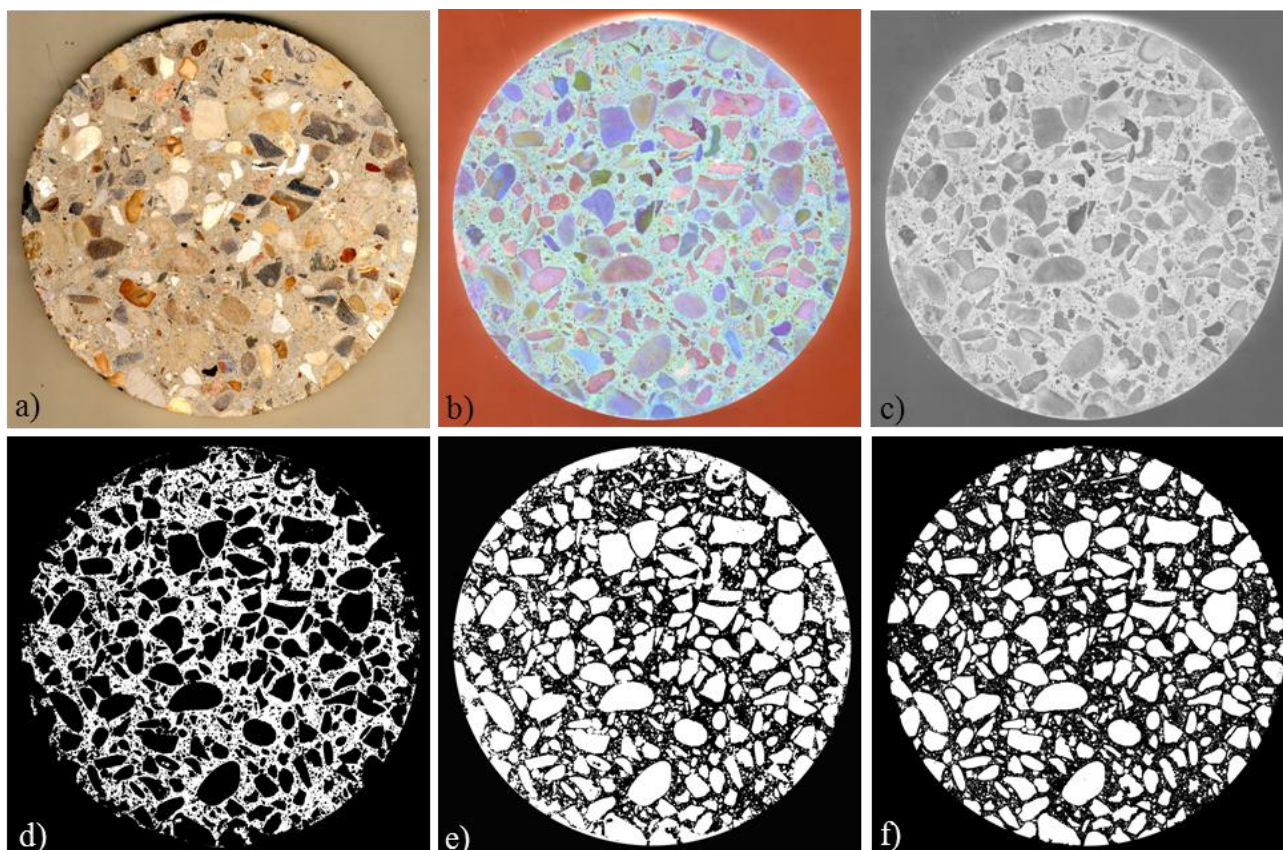
Afin d'obtenir des informations quant à l'hétérogénéité de nos échantillons, due à la présence de granulats, nous avons effectué un travail de traitement d'image pour obtenir quelques informations statistiques concernant la géométrie des granulats. Cette géométrie sera utilisée pour modéliser les transferts dans une galette comprenant des granulats imperméables, dans le chapitre suivant.

A partir d'une photographie brute, il était difficile de bien distinguer certains granulats de la pâte de ciment, donc nous avons imbibé une galette (la 17B) de rhodamine, un colorant de couleur rouge, puis poncé légèrement la surface, afin de retirer les surplus de colorants (Fig.V.4).



Fig.V.4 : Galette de béton brute et colorée à la rhodamine.

Plusieurs étapes de traitement ont été nécessaires pour obtenir une image binaire « propre » de la galette permettant de distinguer la pâte de ciment des granulats, la difficulté résidant dans le fait que les granulats ont des couleurs très hétérogènes, certains sont plus clairs que la pâte de ciment, d'autres plus foncés... Les différentes étapes du traitement d'image, réalisé sous Matlab, sont présentées dans la Fig.V.5.



**Fig.V.5 : Etapes du traitement d'image : de l'image brute à l'image binaire permettant de calculer les propriétés géométriques des granulats.**

La galette brute (a) est colorée à la rhodamine et scannée avec un filtre bleu (b). L'image obtenue est ouverte sous Matlab, chaque pixel est représenté par une matrice 1x3 dont les valeurs varient entre 0 et 255 pour chacune des trois couleurs primaires (rouge, vert et bleu). Cette matrice est transformée en une seule valeur pour obtenir une image en niveaux de gris (c). Puis l'image est binarisée (d), c'est-à-dire que les pixels blancs, prennent pour valeur 1 et que les noirs, pour le ciment, auront pour valeur 0. Mais sur l'image binarisée « brute », beaucoup de pixels noirs sont mélangés aux pixels blancs et forment du « bruit ». Nous avons donc effectué des opérations de transformation (e) en érosion et dilatation (l'enchaînement des deux transformations s'appelant « ouverture »), afin d'éliminer les pixels solitaires et de mieux distinguer les granulats de la pâte de ciment (f).

C'est à partir de l'image binaire (Fig.V.5 f) que les informations visuelles sont extraites. Celles-ci sont résumées dans Tableau V.2.

Tableau V.2 : Informations géométriques sur les granulats

	moyenne	minimum	maximum	écart-type (%)
surface de chaque granulat (mm <sup>2</sup> )	17,37	0,68	167,93	145,08
longueur du grand axe (mm)	5,41	1,10	22,12	71,09
longueur du petit axe (mm)	3,07	1,00	12,99	71,93
circularité	42,49	20,70	172,49	43,31
proportion de granulats (surface)	52 %			

Le « grand axe » est la longueur du vecteur le plus grand allant d'un bord à l'autre du granulat, le « petit axe » la longueur du vecteur le plus petit (cf. Fig.V.6). La circularité est le rapport de la longueur du périmètre au carré divisée par la surface.

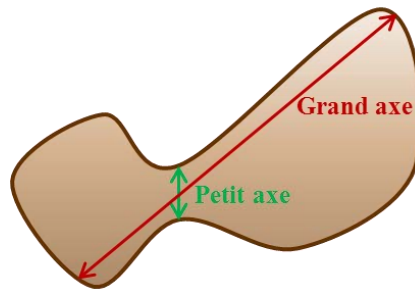


Fig.V.6 : Définition du grand et petit axe d'un objet de forme irrégulière.

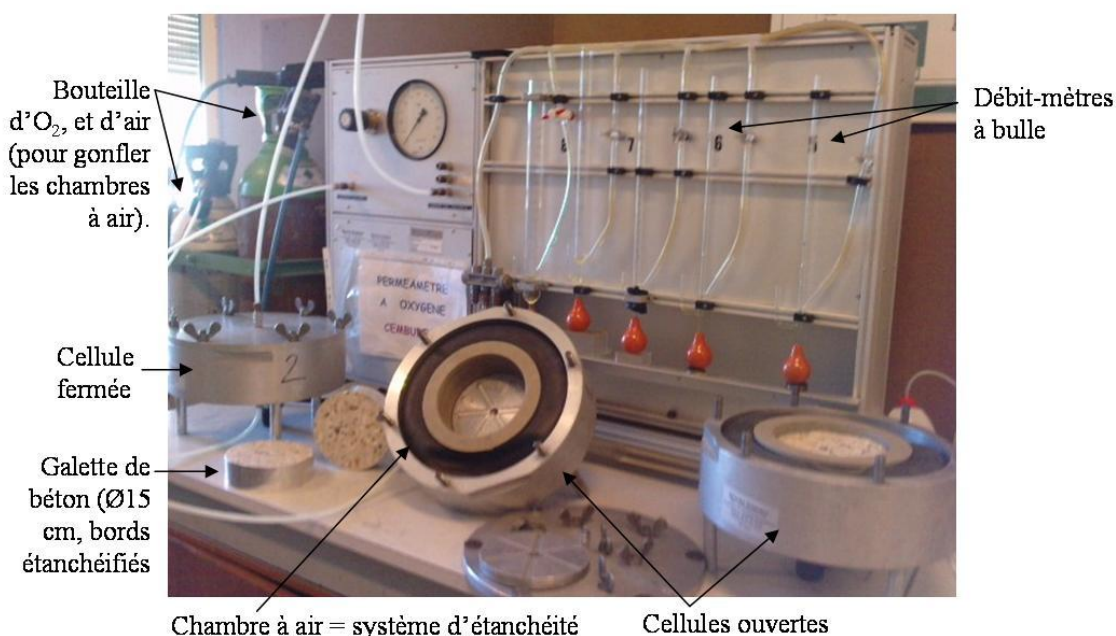
Ces informations, qui seront utilisées pour modéliser la géométrie hétérogène du béton (chapitre suivant), montrent que les granulats sont très hétérogènes.

## 2.2 Mesure de la perméabilité par l'appareil Cembureau

Nous avons commencé par utiliser l'appareil de mesure de perméabilité normalisé en génie civil, le *Cembureau*, présenté en Fig.V.7 (Hermann, 2000 ; Baroghel-Bouny et al., 2002 ; Ollivier et al., 2008). L'essai consiste à soumettre l'échantillon à un gradient de pression constant, et déterminer le flux le traversant, en régime permanent. L'échantillon de béton (galette de 15 cm de diamètre), est placé hermétiquement dans une chambre. De l'oxygène (et non de l'air, car celui-ci contient du CO<sub>2</sub> qui est susceptible de carbonater le béton) traverse l'échantillon, à une pression donnée, et le débit d'air sortant de l'échantillon est mesuré par un débit-mètre à bulle. La perméabilité apparente ( $k_{app}$ , en m<sup>2</sup>) est calculée en prenant en compte la variation de densité du gaz à partir de :

$$k_{app} = \frac{2 P_a Q L \mu}{A (P_0^2 - P_a^2)} \quad \text{V. 1}$$

avec  $A$ , la section du corps d'épreuve ( $\text{cm}^2$ ) ;  $L$ , l'épaisseur du corps d'épreuve (cm),  $P_0$  ; la pression absolue à l'entrée (bar) ;  $P_a$ , la pression atmosphérique ;  $Q$ , le débit volumique ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ) ; et  $\mu$ , la viscosité dynamique de l'oxygène ( $2,02 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s}$  à  $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ).



**Fig.V.7: Perméamètre normalisé Cembureau de l'INSA (LMDC).**

La perméabilité ainsi calculée est qualifiée d'«apparente », car c'est une mesure qui dépend du gradient de pression imposé. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la taille des pores du béton induit un effet de Klinkenberg qui lie la perméabilité à la pression (équation III.4). Pour calculer la perméabilité intrinsèque, qui ne dépend pas de la pression, il faut tracer la droite qui relie la perméabilité apparente à l'inverse du gradient de pression (cf. équation II-68), et trouver l'ordonnée à l'origine de cette droite (cf. Fig.V.8). La pente de la courbe indique l'importance de l'effet Klinkenberg : en effet, pour un milieu où cet effet est absent, la perméabilité apparente mesurée ne varie pas avec le gradient de pression imposé et la droite serait horizontale.



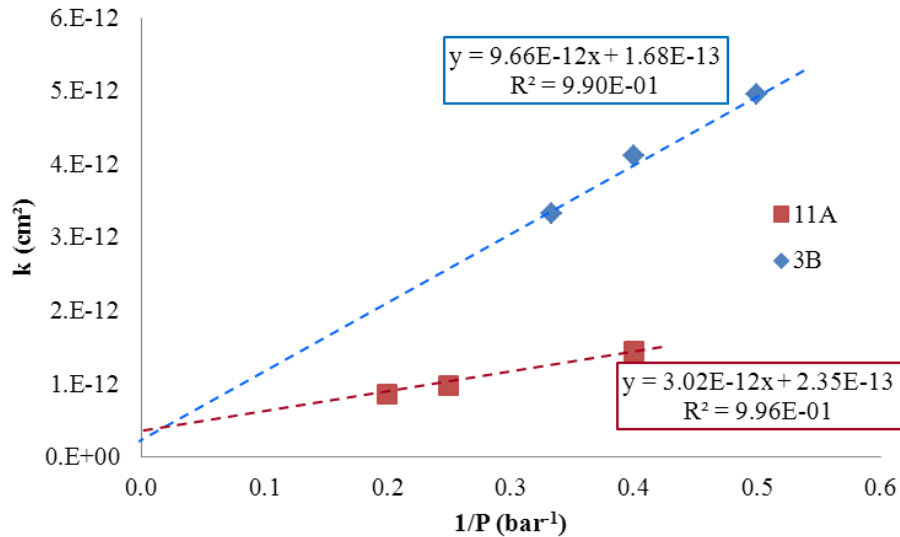


Fig.V.8 : Exemple de résultats de mesures de perméabilité apparente réalisées avec le *Cembureau* du LMDC et détermination de la perméabilité intrinsèque (en cm²), pour 2 échantillons (11A et 3B).

Avec cet appareil, nous avons obtenu des résultats exploitables pour seulement quelques galettes, les galettes les moins fissurées et les plus imperméables. En effet, la limitation du *Cembureau* disponible au LMDC est la marge de débits mesurables à l'aide des débits-mètres à bulle. Pour nos galettes les plus fissurées, le débit les traversant est trop important pour pouvoir être mesuré en chronométrant une bulle de savon entre deux points... Nous avons donc décidé de réaliser un appareil de *Cembureau* à l'IMFT adapté à ce cas (Fig.V.9), avec des capteurs de pression et des débits-mètres (débits-mètres à bille et débits-mètres électroniques avec une précision de 0,1 cm³/min) plus précis et avec une plus grande gamme de mesure, afin de pouvoir mesurer la perméabilité de toutes les galettes que nous avons sélectionnées. De plus, nous avons ajouté des joints toriques aux cales permettant l'étanchéité du sommet des galettes de bétons avec le haut de la cellule, et nous avons fabriqué ces cales en différentes épaisseurs, afin de pouvoir mesurer les perméabilités de nos galettes dont l'épaisseur varie de 3 à 5 cm.

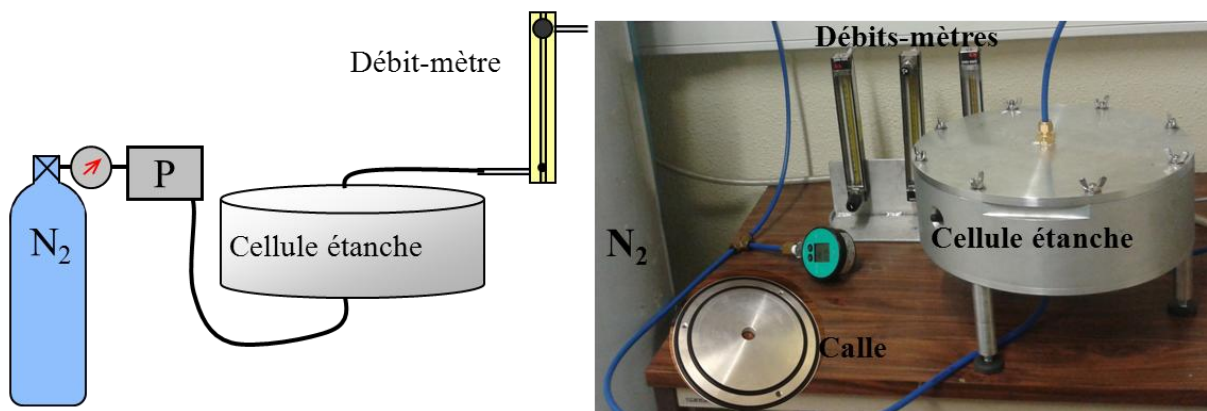


Fig.V.9 : Schéma et photographie du perméamètre réalisé à l'IMFT

Les mesures réalisées à l'IMFT ont été faites avec de l'Azote ( $N_2$ ), sur des galettes préalablement séchées jusqu'à masse constante. L'allure des courbes de résultat est la même qu'en Fig.V.8, i.e., avec une équation du type :  $y = a x + k$ , avec  $k$  la perméabilité intrinsèque et  $b$ , le coefficient de Klinkenberg correspondant à  $a/k$  (cf. équation II.68). Les résultats sont donnés dans le tableau Tableau V.3.

**Tableau V.3 : Résultats des mesures de perméabilité intrinsèques réalisées à l'IMFT**

Echantillons	2A	3A	4A	5B	7B
<b>Epaisseur (cm)</b>	4,60	4,45	4,90	5,00	4,70
<b>k (m<sup>2</sup>)</b>	<b>1,60.10<sup>-14</sup></b>	<b>2,53.10<sup>-14</sup></b>	<b>1,64.10<sup>-14</sup></b>	<b>1,32.10<sup>-17</sup></b>	<b>2,53.10<sup>-15</sup></b>
<b>b (bar)</b>	0.19	0.77	0.45	1,99	0.75
R <sup>2</sup>	0.93	0.98	0.99	0,99	0.86
Echantillons	9B	11A	14A	14B	17B
<b>Epaisseur (cm)</b>	4,90	4,55	4,50	3,30	4,5
<b>k (m<sup>2</sup>)</b>	<b>2,32.10<sup>-17</sup></b>	<b>3,15.10<sup>-18</sup></b>	<b>3,50.10<sup>-15</sup></b>	<b>8,13.10<sup>-16</sup></b>	<b>7,45.10<sup>-17</sup></b>
<b>b (bar)</b>	13.23	62.54	1.14	1.20	0.69
R <sup>2</sup>	0.99	0.99	0.84	0.96	0.99

Nous observons une grande diversité des perméabilités de nos échantillons : de  $1,6.10^{-14}$  à  $3,15.10^{-18}$  m<sup>2</sup>. Nous pouvons remarquer que pour deux galettes provenant de la même carotte initiale (qui a été coupée en 2), la perméabilité est différente (galettes 14A et 14B) d'un facteur 10 ! Cela peut s'expliquer par le mode de sollicitation de la dalle (une face comprimée, l'autre tendue).

Une grande diversité des coefficients de Klinkenberg est également notable : de 0,19 à 62,5 bar.

A vue d'œil, ces différences de perméabilité semblent être liées aux différents niveaux de fissuration, nous essaierons de vérifier cette hypothèse en mesurant l'ouverture des fissures dans le chapitre suivant.

## 2.3 Mesures de porosité et de la masse volumique

Les mesures de porosité ont été réalisées au LMDC (Laboratoire des Matériaux et Durabilité des Constructions, à l'INSA de Toulouse).

Le principe est de déterminer la masse d'un corps d'épreuve et son volume par pesée hydrostatique.

Comme nous l'avons vu au chapitre II, la porosité accessible à l'eau ( $\varepsilon$ ) est définie comme le rapport du volume total des pores ouverts (i.e., les pores pénétrés par l'eau ici) dans un corps poreux à son volume apparent (i.e., la somme des volumes de matière solide, des pores ouverts et des pores fermés dans un corps poreux)



$$\varepsilon = \frac{V_{po}}{V_t}$$

V. 2

Pour mesurer la porosité accessible à l'eau, ainsi que la masse volumique, nous avons suivi le protocole classique : les échantillons sont placés dans une cloche, où le vide est fait. Au bout de 24h ils sont imbibés d'eau, progressivement pour éviter le piégeage de bulles d'air. Puis ils sont pesés sous l'eau (balance hydrostatique, avec une précision de 0,01 g) et à l'air (précision de 0,05 g) régulièrement, jusqu'à ce que leur poids soit stable. Nous déterminons alors le « Volume apparent ». Puis les échantillons sont séchés à 105°C, pendant un temps assez court (2h, selon le protocole) pour éliminer l'eau libre seulement et, en repesant nous obtenons alors la masse et donc le volume d'eau libre et, par soustraction, nous déduisons le volume des pores accessible à l'eau.

La dimension des corps d'épreuve recommandée (par le LMDC, et les procédures en génie civil) est d'au minimum trois fois le diamètre du plus gros granulat, nous avons donc utilisé les « restes » des découpes des galettes de 15 cm, car nous ne pouvions pas utiliser des galettes entières que nous aurions utilisées par la suite pour des expériences de transfert, car le séchage à 105°C peut détériorer le béton.

Nous avons fait la mesure sur 6 échantillons, et avons obtenu une masse volumique apparente sèche de **2,21 kg.m<sup>-3</sup>** (écart-type de 0,68%), et une porosité de **16,5 %** (écart-type de 1,59%), ce qui est dans la moyenne des bétons classiques.

## 2.4 Mesures coefficients de diffusion et de tortuosité par études de diffusion avec des gaz neutres

### 2.4.1 Mesures avec l'appareil « two-bulb »

Pour la mesure du coefficient de diffusion, nous avons essayé d'utiliser la méthode dite du « two bulbs », méthode développée à l'IMFT pour déterminer les coefficients de diffusion et de thermo-diffusion (Davarzani, 2010 ; Davarzani et al., 2011). L'échantillon est encadré par deux ampoules contenant chacune un gaz neutre différent (hélium et azote par exemple). Pour remplir les ampoules à 100% d'un seul gaz (He ou N<sub>2</sub>), celles-ci sont mises à vide par des pompes à membrane (« vide » à 0,2 bar), puis le gaz est injecté, et un autre vide est effectué. L'opération est effectuée 5 fois de suite, pour être sûr d'obtenir une concentration proche de 100% dans chaque ampoule. L'Hélium, plus léger, est introduit dans l'ampoule supérieure, pour éviter des artefacts de mesures.

Les gaz diffusent alors au travers de l'échantillon, et les concentrations de gaz dans chaque ampoule sont suivies au cours du temps, à l'aide d'un catharomètre (Fig.V.11). En fait, le catharomètre mesure une conductivité thermique, qui varie en fonction des proportions de gaz (il faut donc utiliser un mélange binaire de gaz ayant des conductivités thermiques bien différentes, c'est le cas du couple Helium-Azote : conductivité thermique de 0,15 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour l'He et 0,024 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

<sup>1</sup> pour l' $N_2$  à 20°C). Après étalonnage de l'appareil, il est possible de relier la conductivité thermique à la concentration en He. Plus de détail sur le catharomètre sont donnés en annexe A-7.

La concentration en un gaz (He ou  $N_2$ ) passe de 0 (ou 100%) à 50% à l'équilibre (Fig.V.10 et Fig.V.11).

La pression est mesurée de façon à vérifier qu'elle reste bien égale dans les deux ampoules, pour que seule la diffusion intervienne.

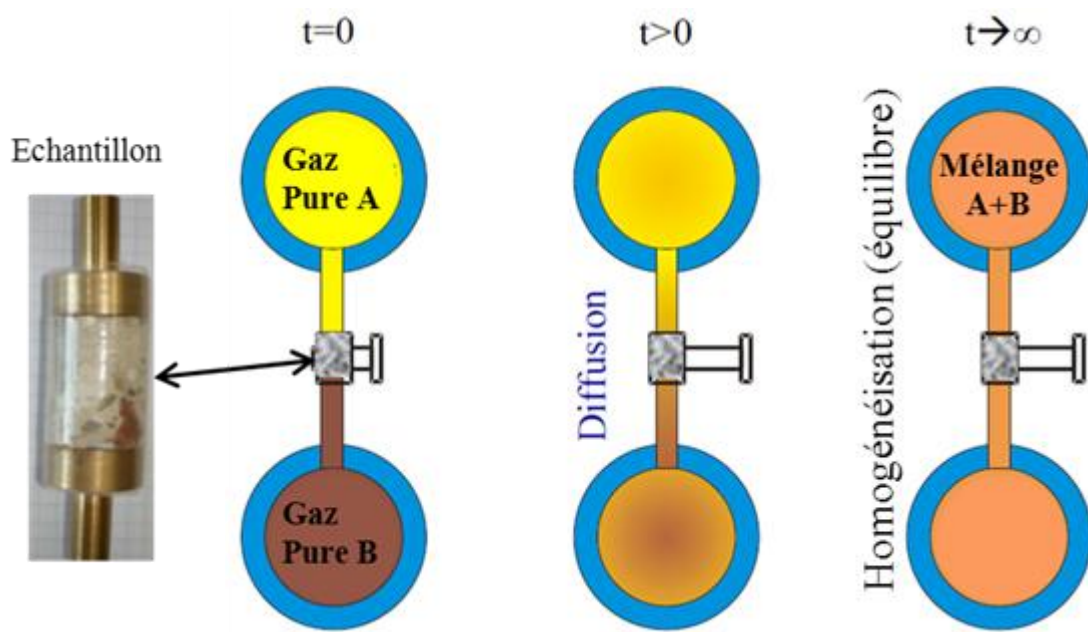


Fig.V.10 : Principe du système « two-bulb ».

Dans notre cas, nous avons mis en place entre les ampoules, de petits échantillons de béton cylindriques de 2,5 cm de diamètre, et 4 cm de long (Fig.V.10), dont l'étanchéité était assurée par une gaine thermo-rétractable.

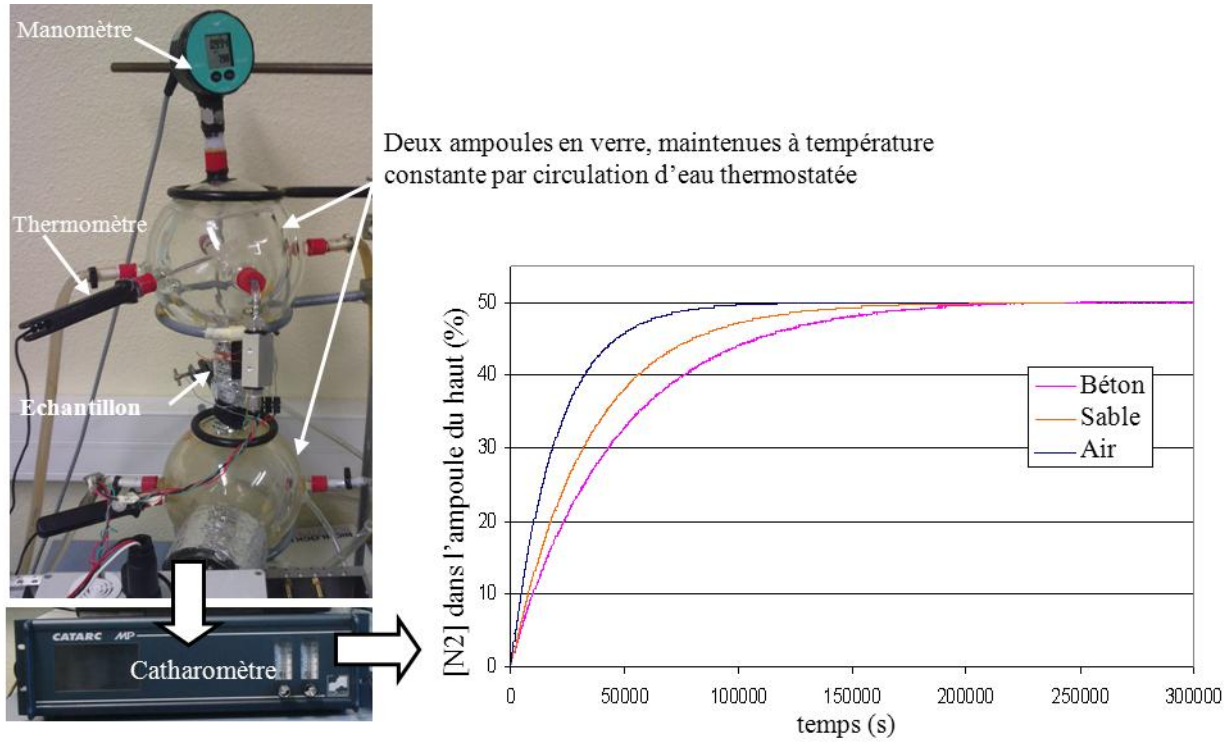


Fig.V.11 : Dispositif « Two-bulb », et exemples de résultats obtenus pour différents milieux.

Sur la Fig.V.11, l'effet du milieu poreux et de sa tortuosité apparaît clairement : la concentration d'équilibre est atteinte beaucoup plus rapidement dans un milieu libre (l'air) que dans le sable ou dans le béton ce qui correspond à l'ordre des tortuosités croissantes. La séparation entre les deux ampoules est ensuite enrobée d'un isolant thermique (visible sur la Fig.V.11).

Le coefficient de diffusion peut alors être calculé à partir d'une formule dérivant de l'équation de Fick, dans l'hypothèse où le volume des ampoules est grand devant celui de la cellule diffusion (ce qui est le cas avec nos échantillons de béton, pour lesquels le volume considéré est uniquement celui accessible, c'est-à-dire le volume des pores), et effectuant une correction de la longueur de l'échantillon (« end-correction », Davarzani, 2010a):

$$D = \ln \left( \frac{c_1^t - c_\infty}{c_1^0 - c_\infty} \right) \frac{(l + \overbrace{0,82d}^{\text{end-correction}}) V_1 V_2}{A(V_1 + V_2)t} \quad \text{V. 3}$$

avec  $c^t$ , la concentration au moment  $t$ ,  $c^0$ , la concentration initiale (=100%),  $c_\infty$  la concentration à l'équilibre (=50%),  $V_1$  et  $V_2$  les volumes des ampoules ( $\text{m}^3$ ),  $l$  la longueur et de  $d$  le diamètre de l'échantillon (m),  $A$  est la section de l'échantillon ( $\text{m}^2$ ).

Le rapport entre le coefficient de diffusion effectif ainsi calculé et le coefficient de diffusion libre, donne la tortuosité du milieu traversé (diffusion pure, pas de convection). Cette tortuosité est intrinsèque au milieu, i.e., elle ne dépend pas des molécules. Ainsi, à partir de la tortuosité il est possible d'estimer le coefficient de diffusion effectif de n'importe quel autre constituant (comme le TCE par exemple) dans le même milieu considéré.

Pour des échantillons de béton nous avons trouvé une **tortuosité du béton de 16,67** (écart-type de 0,85% sur 3 mesures), ce qui donnerait un coefficient de diffusion effectif du TCE ( $D_{eff} = D^0 \times \varepsilon/\tau$ ) de  **$8,07.10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$** .

Cette valeur de tortuosité semble faible, en particulier par rapport à ce que nous avons trouvé pour la pâte de ciment, dans le chapitre précédant (environ le double), mais elle correspond seulement à une estimation du coefficient de diffusion du TCE dans le béton, car la dimension des échantillons utilisés est relativement faible par rapport à la taille des granulats (d'environ 2 cm de côté), et ne permet donc pas de conclure pour le milieu « complet ». D'autre part, l'étanchéité assurée par la gaine thermo-rétractable peut être mise en doute, ce qui aurait permis une diffusion entre l'échantillon et la gaine plutôt que dans l'échantillon, d'où une tortuosité faible.

Nous avons alors adapté le système « two-bulb » à des échantillons plus grands, i.e., des galettes de béton de 15 cm de diamètre, avec un meilleur volume représentatif.

## 2.4.2 Diffusion à travers les galettes de béton

Nous avons reproduit l'expérience du « two-bulb » en remplaçant les ampoules par des cavités en verre séparées par une galette de béton mise en place de façon étanche (cf. dispositif décrit dans le chapitre suivant). Le principe est donc exactement le même que celui présenté pour l'expérience « two-bulb », le montage est présenté en Fig.V.12).

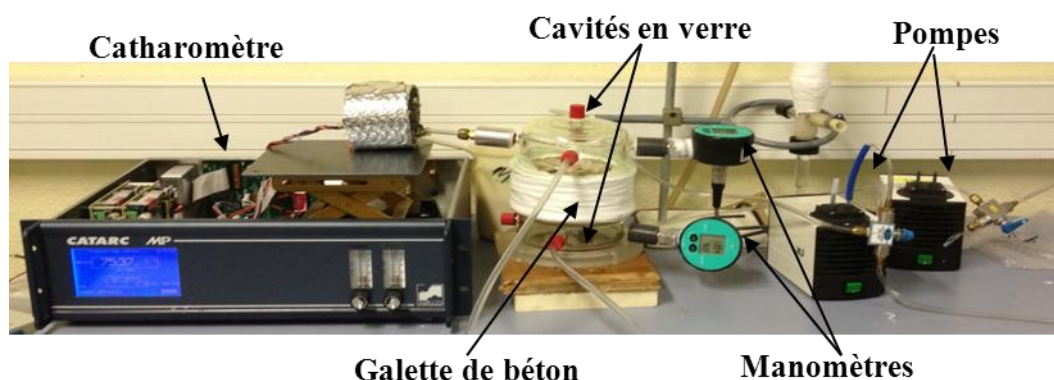
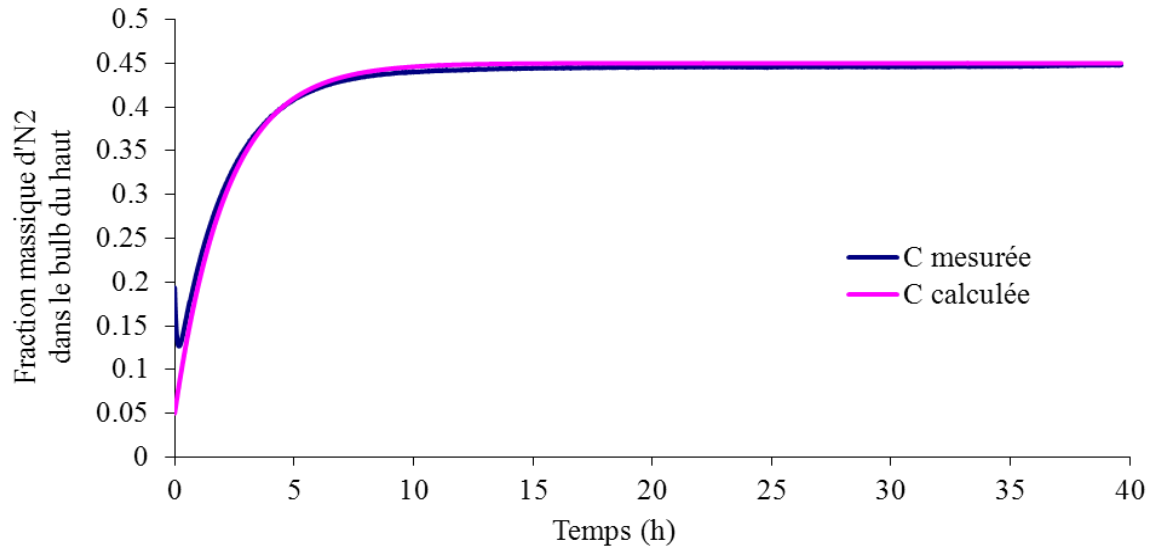


Fig.V.12 : Dispositif de mesure de tortuosité par diffusion de gaz neutres.

L'expérience a été conduite 3 fois sur la galette 14A, qui est une galette relativement fissurée (de perméabilité  $3,51.10^{-15} \text{ m}^2$ ). Les pressions étaient stables et égales (environ 1,2 bar) dans les deux cavités durant la diffusion. Les résultats sont présentés dans la Fig.V.13 et le Tableau V.4.



**Fig.V.13 : Exemple de résultat : concentration d'azote dans l'ampoule du haut, mesurée par le catharomètre, et calculée à partir de la formule V.3.**

Nous pouvons voir sur la Fig.V.13 que la concentration en azote dans la cavité du haut, au début de l'expérience, n'est pas exactement nulle (il y avait déjà un peu plus de 10% d'azote), les vides que nous avons effectués n'ont donc pas eu l'efficacité escomptée pour obtenir des gaz purs dans chaque cavité, mais le faible mélange ne gêne pas l'analyse.

A partir de l'équation V. 3 nous calculons alors le coefficient de diffusion effectif de l'azote dans le béton, puis nous pouvons calculer la tortuosité du milieu :

$$\tau = \varepsilon \frac{D^0}{D_{eff}} \quad \text{V. 4}$$

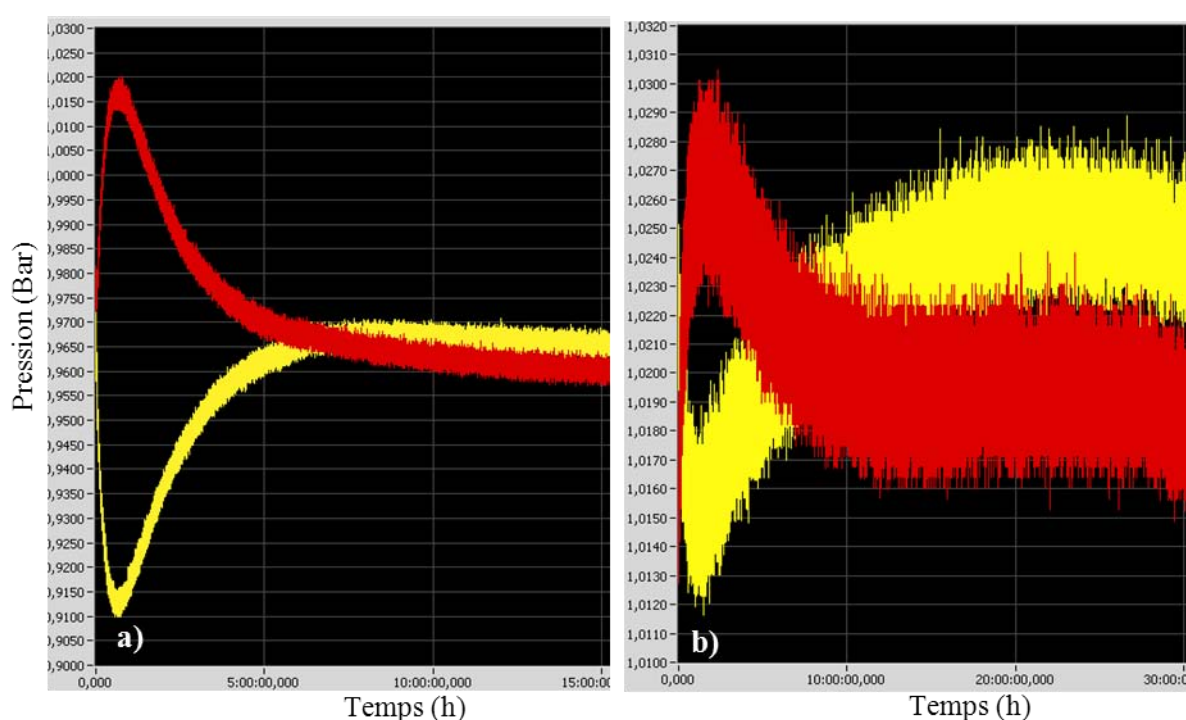
**Tableau V.4 : Résultat des mesures de tortuosité et calcul de coefficient de diffusion effectif du TCE dans le béton (pour la galette 14A, pour une porosité de 16,5%)**

	$\tau$	$D_{eff}^{TCE} (m^2.s^{-1})$
<b>exp 1</b>	60,88	$2,20.10^{-8}$
<b>exp 2</b>	57,87	$2,31.10^{-8}$
<b>exp 3</b>	60,89	$2,20.10^{-8}$
<b>moyenne</b>	<b>59,88</b>	<b><math>2,23.10^{-8}</math></b>
<b>écart-type (%)</b>	2,9 %	

Avec cette galette, nous trouvons un coefficient de diffusion effectif moyen de  $2,23.10^{-8} m^2.s^{-1}$ , c'est-à-dire, une tortuosité d'environ 60 (et un rapport  $D^0/D_{eff}$  de l'ordre de 360), ce qui est assez élevé (par exemple, le calcul, avec les formules présentées dans le Tableau I.3, qui utilisent uniquement la porosité comme donnée, mène à des tortuosités de l'ordre de 11-14).

Ce résultat montre l'**importance de la mesure** du coefficient de diffusion effectif ou de la tortuosité, dont l'**estimation, par les modèles théoriques donne des résultats très éloignés** de la réalité (le facteur pouvant être supérieur à 6).

Nous avons aussi tenté l'expérience sur la galette 9B, visiblement moins fissurée (et de perméabilité  $2,32 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ ). Mais sur cette galette, les transferts ne semblent pas si simple : lors du démarrage de la diffusion de l'He et de l' $\text{N}_2$ , un gradient de pression se crée rapidement entre les deux cavités, puis les pressions se rééquilibrent un peu plus lentement. Ce gradient de pression relativement important (0,1 à 0,35 bar selon les expériences) ne permet pas le calcul du coefficient de diffusion effectif par la méthode présentée auparavant, car la diffusion n'est alors plus l'unique phénomène intervenant : le gradient de pression engendre en plus un phénomène de convection.



**Fig.V.14 : Pressions dans les cavités supérieure (jaune) et inférieure (rouge), pour a) : expérience de diffusion d'He-N<sub>2</sub> ; b) : expérience de diffusion d'N<sub>2</sub>-Ar.**

Pour expliquer ce phénomène nous avons pensé, dans un premier temps, que le gaz sortant des bouteilles subissait une dilatation thermique. Mais nous avons remarqué que le phénomène avait également lieu si nous mettions en place des ampoules intermédiaires dans lesquelles la température des gaz s'équilibre avant de lancer les expériences. Puis nous avons supposé que le phénomène pourrait être lié à la différence de taille des molécules (diamètre de  $1,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  pour l' $\text{N}_2$  contre  $6,2 \cdot 10^{-11} \text{ m}$  pour l'He). Pour tester cette hypothèse et essayer de résoudre ce problème, nous avons utilisé d'autres couples de gaz neutre, de tailles moléculaires plus proches et de conductivité assez différentes pour être mesurables par le catharomètre (cf. Tableau V.5).



**Tableau V.5 : Conductivité thermique et diamètre des molécules testées (valeurs ISO 15099)**

<b>molécule</b>	<b>He</b>	<b>N2</b>	<b>Ar</b>	<b>CO2</b>
<b>conductivité thermique à 20°C (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)</b>	0,15	0,024	0,017	0,014
<b>diamètre (m)</b>	6,2.10 <sup>-11</sup>	1,3.10 <sup>-10</sup>	1,42.10 <sup>-10</sup>	3,87.10 <sup>-10</sup>

Avec le couple N<sub>2</sub>-Ar, le phénomène de gradient de pression se produit, mais de manière beaucoup plus faible. Sur la Fig.V.14 b), l’N<sub>2</sub> est cette fois dans la cavité supérieure (courbe jaune) : la pression commence par diminuer, puis remonte. Ce qui est cohérent avec notre hypothèse, puisque les molécules d’N<sub>2</sub> sont un peu plus petites que les molécules d’Ar. Le gradient de pression induit par le phénomène est beaucoup moins élevée que pour le couple He-N<sub>2</sub> (seulement 0,01bar), et l’équilibre des pressions est atteint au bout d’un temps plus long, ce qui est également cohérent avec notre hypothèse, le couple étant constitué de molécules plus grosses.

Avec le couple He-Ar, le phénomène est très accentué, et l’équilibre des pressions se fait plus lentement qu’avec l’N<sub>2</sub>, ce qui, encore une fois, confirme notre hypothèse, puisque le rééquilibrage serait dû à la diffusion des molécules d’Ar, plus volumineuses que celles d’N<sub>2</sub>.

Nous avons aussi essayé le couple N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, mais comme le CO<sub>2</sub> réagit avec le béton (phénomène de carbonatation) et se sorbe sur le milieu. Ceci engendre des dépressions et ne facilite pas l’analyse.

Finalement, dans la littérature ce phénomène a été abordé par Kacem et al. (2009), qui expliquent que quand la perméabilité diminue fortement, des effets de compressibilité des gaz sont visibles, et que les vitesses molaires ne restent pas constantes dans le domaine.

Il serait intéressant de faire une analyse plus fine, de ce phénomène, en décrivant plus précisément le comportement de deux gaz hors équilibre, en milieu confiné, à l’aide de simulations prenant en compte ces particularités (en ajoutant certaines dépendances entre des paramètres, et notamment un terme d’accumulation à la vitesse).

Dans notre étude sur la détermination des coefficients de diffusion effectifs, nous avons essayé d’éliminer le problème de gradient de pression avec un rééquilibrage externe par piston : Un tuyau long de 2 m, contenant une vingtaine de cm d’huile colorée (silicone 47V200), et reliant les deux cavités a été mis en place, en forme de « U ». Théoriquement, si la pression augmente dans une des cavités, l’huile est poussée et se déplace vers la cavité où la pression est inférieure, ce qui permet de rééquilibrer les pressions. Mais en pratique, des bulles de gaz arrivent à traverser l’huile. Nous avons essayé cette méthode avec des huiles de viscosité différentes, mais aucun test n’a été concluant. La détermination de coefficients de diffusion effectifs pour des bétons peu fissurés, donc très peu perméables, et des tortuosités correspondantes vraisemblablement très élevées mériterait donc la mise au point d’un système spécifique, qui n’a pas pu être finalisé dans le cadre de ce travail.

Le dispositif mis en place a donc des limites. Il serait intéressant de reproduire l’expérience avec une série d’échantillons de porosité et perméabilité différentes, afin de fixer le domaine d’utilisation de ce type de montage.

*Nous avons donc mesuré les principaux paramètres caractérisant le béton et nous avons souhaité vérifier que le contact avec notre polluant ne modifiait pas ces paramètres, afin de pouvoir les considérer constants dans nos modèles. Cette vérification est l'objet de la prochaine partie.*



---

## 3 ETUDE DE LA RESISTANCE DU BETON AU TCE

---

Dans le domaine du génie civil, de nombreuses études ont été menées sur la dégradation du béton par diverses réactions chimiques : oxydation, corrosion, carbonatation, biodégradation, par des chlorides (Huang et al., 2005), sulfates (Rozière et al., 2009), composés ou acides organiques (Zivica, 2006; Bertron et al., 2005; Pavlik, 1994), dioxyde de carbone (Alahmad et al., 2009 ; Bary et Sellier, 2004 ; Hyvert et al., 2010), bactéries (Magniont et al., 2011). Mais aucune littérature n'a été trouvée sur la dégradation par des COV en phase vapeur. Pourtant, le caractère très agressif du TCE ( qui détériore par exemple très rapidement les joints, dilue les colles, etc...) amène à supposer qu'il pourrait aussi dégrader le béton. Le but de cette partie est de déterminer si le TCE qui traverse le béton endommage le matériau, le fragilise, et, surtout, s'il modifie les propriétés du béton qui pourrait influencer ensuite sur le transfert du gaz lui-même. Dans ce cas, il faudrait donc tenir compte de l'évolution temporelle des paramètres du transfert due à leur modification par l'attaque du TCE. Ces tests ne concernent donc pas des conditions réelles susceptibles de se produire dans des cas de pollution, mais plutôt des **cas limites**, où nous avons volontairement essayé d'amplifier le contact entre les composants du béton et le TCE afin d'estimer une potentielle détérioration dans un temps limité (1 an).

La majorité des mesures de cette partie ont été effectuées au LMDC, en respectant les normes et recommandations françaises.

### 3.1 Echantillons tests et mise en contact avec le TCE

#### 3.1.1 Echantillons testés

Pour étudier l'impact du TCE sur le béton, nous avons décidé d'étudier séparément la potentielle dégradation de la pâte de ciment et celle des agrégats, en se basant sur l'hypothèse que si le TCE détériore le béton, il est plus probable que la modification impacte la pâte de ciment plutôt que les agrégats qui, de par leur composition, ont de grandes chances d'être inertes. L'étude du mortier est plus représentative du béton et l'étude des granulats, d'autre part, permet de bien identifier les matériaux attaqués s'il y en a. Nous avons choisi d'étudier, d'une part, des échantillons de mortier

(pâte de ciment avec du sable, soit l'équivalent du matériau étudié au chapitre IV, mais coulé directement comme tel), et, d'autre part, des échantillons de poudre d'agrégats broyés.

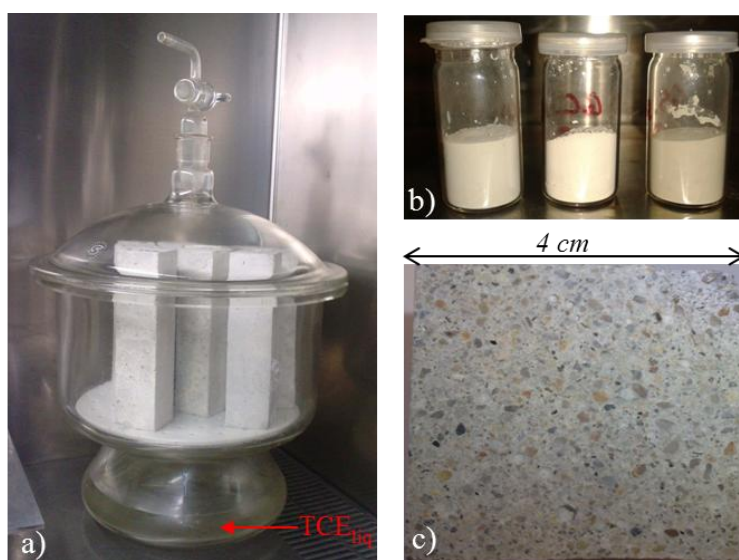
Plusieurs types d'agrégats sont communément utilisés pour fabriquer le béton, nous avons étudié les 3 principaux types (que nous retrouvons dans notre béton d'étude): du sable normalisé (CEN, EN 196-1, ISO 679), des agrégats calcaires ("*sable du Boulonnais*"), et des agrégats siliceux ("*sable de Garonne*"). Afin d'amplifier le contact de ces agrégats avec le TCE, et donc rendre plus visible d'éventuels effets de dégradation, nous avons broyé ces différents types d'agrégats en poudre fine ( $\varnothing \leq 0.80 \mu\text{m}$ ).

Les éprouvettes de mortier étudiées ont été coulées pour notre étude, avec un ratio E/C de 0,5, et sont normalisés (EN 196-1). Leur composition est donnée dans le Tableau V.6.

**Tableau V.6 : Composition du mortier normalisé et du ciment utilisé pour ce mortier.**

Composition des éprouvettes de mortier		Majeurs de la composition chimique du ciment CEMII/A (%)	
Composant	Dosage (g)		
Ciment (CEM II/A 32,5 CE CP2 NF)	450	CaO	62.38
Sable 0/8 (« Bouaffle Recomposé »)	1350	SiO <sub>2</sub>	15.58
Eau	225	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.16
		SO <sub>3</sub>	2.83
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.81
		MgO	0.79
		K <sub>2</sub> O	0.78

Une photographie de la tranche d'une éprouvette, visible en Fig.V.15c, permet d'apprécier la consistance du mortier. La dimension des éprouvettes (4x4x16 cm), correspond à la taille standard des tests de résistance normalisés.



**Fig.V.15 : a) Eprouvettes en contact avec des vapeurs de TCE dans un dessiccateur. b) Poudres de (de gauche à droite) sable normalisé, agrégat calcaire et agrégat siliceux ; dans des flacons pour contact avec TCE liquide. c) Tranche d'éprouvette test : mortier normalisé et homogène.**

En tout, 27 éprouvettes (dont 6 témoins) ont été fabriquées. Elles ont été retirées de leurs moules 24h après le coulage et conservée dans de l'eau à 20°C pendant 34 jours. Ensuite, elles ont été séchées à 60°C (température volontairement faible pour éviter la détérioration des éprouvettes) jusqu'à atteindre une masse constante (14 jours). Le but du séchage était de libérer les pores de l'eau qu'ils pouvaient contenir, afin de les rendre plus accessible au TCE.

### 3.1.2 Contact avec les vapeurs de TCE

Les échantillons (poudres et éprouvettes) ont été mis en contact avec du TCE, à une température de 20°C  $\pm$  2 °C, pour différentes durées : 1 jour, 2 semaines, 1, 3, 6 et 12 mois (voir Tableau V.7 pour la dénomination des échantillons).

**Tableau V.7 : Dénomination des échantillons et tests réalisés**  
(comp= test de compression seulement, -w =témoins, D = jour, W=semaine, M = mois, Y=année, L = poudre d'agrégat calcaire, Si = Siliceux, S= sable normalisé).

Eprouvette test	contact avec le TCE	Test De résistance	Porosité à l'eau	Porosité Hg	Poudres	Contact avec le TCE	DRX	Granulométrie LASER
D1-w	Non	comp	x	x	L-w	Non	x	X
W2-w	Non	x			Si-w	Non	x	X
M1 -w	Non		x		S-w	Non	x	X
M3-w	Non	x			L-3m	85 jours dans des vapeurs	x	X
M6-w	Non	x			Si-3m		x	X
Y1-w	Non		x	x	S-3m		x	X
D1-1	24 h du TCE liquide	x			L-8m	245 jours dans des vapeurs	x	X
D1-2		x			Si-8m		x	X
D1-3			x		S-8m		x	X
W2-1	24h dans TCE liquide TCE + 13 jours dans des vapeurs	x			L-l-8m	6g of poudre + 6 ml de TCE liq, pour 258 jours	x	X
W2-2		x			Si-l-8m		x	X
W2-3			x		S-l-8m		x	X
M1-1	24h dans TCE liquide TCE + 31 jours dans des vapeurs	x						
M1-2		x						
M1-3			x					
M3-1	24h dans TCE liquide TCE + 87 jours dans des vapeurs	x						
M3-2		x						
M3-3		comp	x	x				
dM3-1	88 jours dans des vapeurs	x						
dM3-2		x						
dM3-3		comp	x					
dM6-1	160 jours dans des vapeurs	x						
dM6-2		x						

<b>dM6-3</b>			x	
<b>Y1-1</b>	24h dans du	x		
<b>Y1-2</b>	TCE liquide+	x		
<b>Y1-3</b>	367 jours dans des vapeurs		x	x

Après le séchage, les éprouvettes ont été plongées dans un bain de TCE liquide pendant 24h (excepté 2 sets d'échantillons : « dM3 » et « dM6 », qui ont été mis directement en contact avec les vapeurs de TCE). Le but de ce bain est de saturer une grande partie des pores du mortier avec du TCE. Les éprouvettes ont ensuite été placées dans un dessiccateur contenant de l'air saturé en TCE (Fig.V.15a), pour les durées mentionnées dans le Tableau V.7. La concentration en TCE dans l'air du dessiccateur a été maintenue à saturation (environ  $420\text{g.m}^{-3}$ ) par la présence de TCE liquide dans la partie inférieure du système. Cette concentration a été mesurée (par prélèvement, dilution dans de l'hexane, et analyse par chromatographie) à chaque fois que la cloche du dessiccateur a été ouverte pour récupérer ou introduire des échantillons, afin de vérifier que la saturation était atteinte rapidement.

Pour les tests sur les poudres de granulats, 3 ensembles, chacun composé de deux échantillons de chaque type de poudre ont été mis en contact avec le TCE. Deux ensembles ont été mis en contact avec des vapeurs de TCE uniquement, en étalant la poudre en couche fine dans des récipients plats, introduits dans le même dessiccateur que les éprouvettes de mortier ; pendant 85 jours pour l'un et 245 jours pour l'autre.

Le 3<sup>ème</sup> ensemble a été mis en contact avec du TCE liquide, dans de petits flacons (Fig.V.15), contenant chacun 6 g de poudre, et 4 ml de TCE. Les flacons ont été fermés de manière étanche et agités régulièrement. Après 10 jours seulement, le TCE liquide n'était plus visible : évaporé par une fuite dans les bouchons des flacons ou sorbé sur les poudres. 100 jours après la première injection de TCE, 2 ml de TCE liquide ont été ajoutés dans chaque flacon.

## 3.2 Tests sur les éprouvettes de mortier

### 3.2.1 Pesée

Juste avant, et juste après la mise en contact avec le TCE, les éprouvettes ont été pesées afin d'estimer la masse de TCE adsorbée. Ensuite les éprouvettes ont été soumises à ventilation sous une hotte, pour 5 à 10 jours, en contrôlant leur masse quotidiennement.

Les masses des éprouvettes de mortier au cours de l'expérience de contact avec le TCE sont données dans le Tableau V.8.

**Tableau V.8 : Masse des éprouvettes de mortier au cours de l'expérience**  
 (\*les moyennes et écart-type ont été calculés sans considérer les échantillons de l'ensemble D1)

	Durée du contact (j)	Masse avant le contact (g)	Masse après le contact (g)	Masse gagnée par le contact avec le TCE (g)	Masse après venti- lation (g)	Masse perdue venti- lation (g)	Masse de TCE restante dans l'éprouvette (g)	Durée de la ventilation (j)
D1-1	1	526.93	Non mesuré					5
D1-2		550.27						5
D1-3		548.45						11
W2-1	14	538.51	571.76	33.25	545.26	26.50	6.75	10
W2-2		554.91	584.83	29.92	562.21	22.62	7.30	10
W2-3		553.83	582.47	28.64	560.41	22.06	6.58	10
M1-1	32	553.55	587.08	33.53	563.37	23.71	9.82	10
M1-2		523.21	559.36	36.15	534.22	25.14	11.01	10
M1-3		540.21	574.20	33.99	549.55	24.65	9.34	10
M3-1	88	547.75	577.67	29.92	549.46	28.21	1.71	7
M3-2		520.05	548.87	28.82	522.25	26.62	2.20	7
M3-3		539.67	571.61	31.94	541.62	29.99	1.95	7
dM3-1	88	541.16	569.65	28.49	542.82	26.83	1.66	7
dM3-2		536.57	565.27	28.70	538.25	27.02	1.68	7
dM3-3		539.17	568.96	29.79	541.03	27.93	1.86	7
M6-1	160	540.3	565.51	25.21	541.33	24.18	1.03	9
M6-2		546.61	573.41	26.80	547.85	25.56	1.24	9
M6-3		544.46	569.05	24.59	545.89	23.16	1.43	9
Y1-1	368	541.32	567.87	26.55	545.41	22.46	4.09	9
Y1-2		538.55	567.27	28.72	544.15	23.12	5.60	9
Y1-3		528.27	557.11	28.84	534.09	23.02	5.82	9
Moyenne*		540.45	570.11	29.66	544.95	25.15	4.50	8.67
Ecart-type (%)*		1.77	1.67	10.44	1.87	9.15	74.05	14.81

Ces mesures indiquent que, quelle que soit la durée de contact avec le TCE, de 14 à 368 jours, et la façon dont le contact a été réalisé (contact avec du TCE liquide dans un premier temps, ou pas), la masse de TCE absorbée sur l'éprouvette de mortier est comprise entre 25 et 36 g (soit environ 5,5 % de la masse de l'éprouvette). Aucune relation claire ne ressort entre la masse de TCE absorbée et le temps de contact ou la forme du contact. Nous pouvons supposer que la durée du contact (2 semaines minimum pour les données disponibles) était suffisante pour atteindre l'équilibre, correspondant à la quantité maximum de TCE sorbable sur les échantillons. Au vu du coefficient de sorption mesuré pour les morceaux de « pâte de ciment » dans le chapitre précédent ( $10,6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) et du facteur de retard (23,3), nous pouvons effectivement penser que 2 semaines sont largement suffisantes pour atteindre l'équilibre.

La durée de ventilation après contact était établie en fonction de la disponibilité des appareils de mesure, et n'est pas exactement la même pour tous les ensemble d'échantillons (elle varie de 7 à 10

jours, excepté pour les éprouvettes de l'ensemble D1), mais nous avons tâché d'arrêter la ventilation quand la masse des éprouvettes était pratiquement constante (mesures effectuées deux fois par jour). Une certaine masse de TCE n'a pas pu être retirée des échantillons, juste par ventilation. Cette masse peut être estimée par la différence de masse de l'éprouvette avant contact et après ventilation. En effet, la masse des éprouvettes était toujours plus élevée après le contact qu'avant. Mais nous n'avons pas de moyen d'être certains que cette différence de masse correspond exactement au TCE restant dans l'éprouvette, car l'humidité de l'air pourrait aussi avoir un impact sur la masse de l'éprouvette (il aurait fallu sécher les éprouvettes pour essayer d'atteindre la masse d'origine, mais cela aurait empêché d'effectuer tous les tests conduits).

Par exemple, la masse après ventilation était plus importante (8,5 g en moyenne, contre 1,6 g pour les autres) pour les éprouvettes de l'ensemble W2 et M1, qui ont été mis à la ventilation en même temps. Cet écart pourrait être expliqué par la différence d'humidité de l'air aux deux périodes de ventilations. Mais la différence de masse était aussi importante pour les éprouvettes de l'ensemble Y1 (5,2 g en moyenne), alors que ces éprouvettes ont été ventilées en même temps que les éprouvettes de l'ensemble M6, qui ne montrent pas de gain de masse particulier... Aucune relation ne peut donc être établie entre le temps de contact avec le TCE et l'éventuelle masse de TCE restant dans l'échantillon après ventilation.

D'autre part, la masse restant dans les éprouvettes ne semble pas non plus être liée à la porosité des échantillons, il n'y a pas de correspondance entre porosité élevée et gain de masse, comme nous aurions pu le supposer.

### 3.2.2 Tests de résistance

Des tests de résistance ont été effectués avec un appareil normalisé (Presse à mortier automatique, Class A - 3R. *RP30/200FP*), à un rythme de  $2.4 \text{ kN.s}^{-1}$ , conformément aux normes (196-1). La première étape est le test de résistance à la flexion : une barre métallique appuie au milieu de l'éprouvette posée sur 2 autres barres à ses extrémités. Chaque éprouvette casse en 2 morceaux de tailles à peu près égales, et ce sont ces demi-éprouvettes qui subissent ensuite le test de résistance à la compression (cf. Fig.V.16). Les résultats des mesures correspondent aux pressions auxquelles les éprouvettes cassent (exprimées en MPa ou en kN).

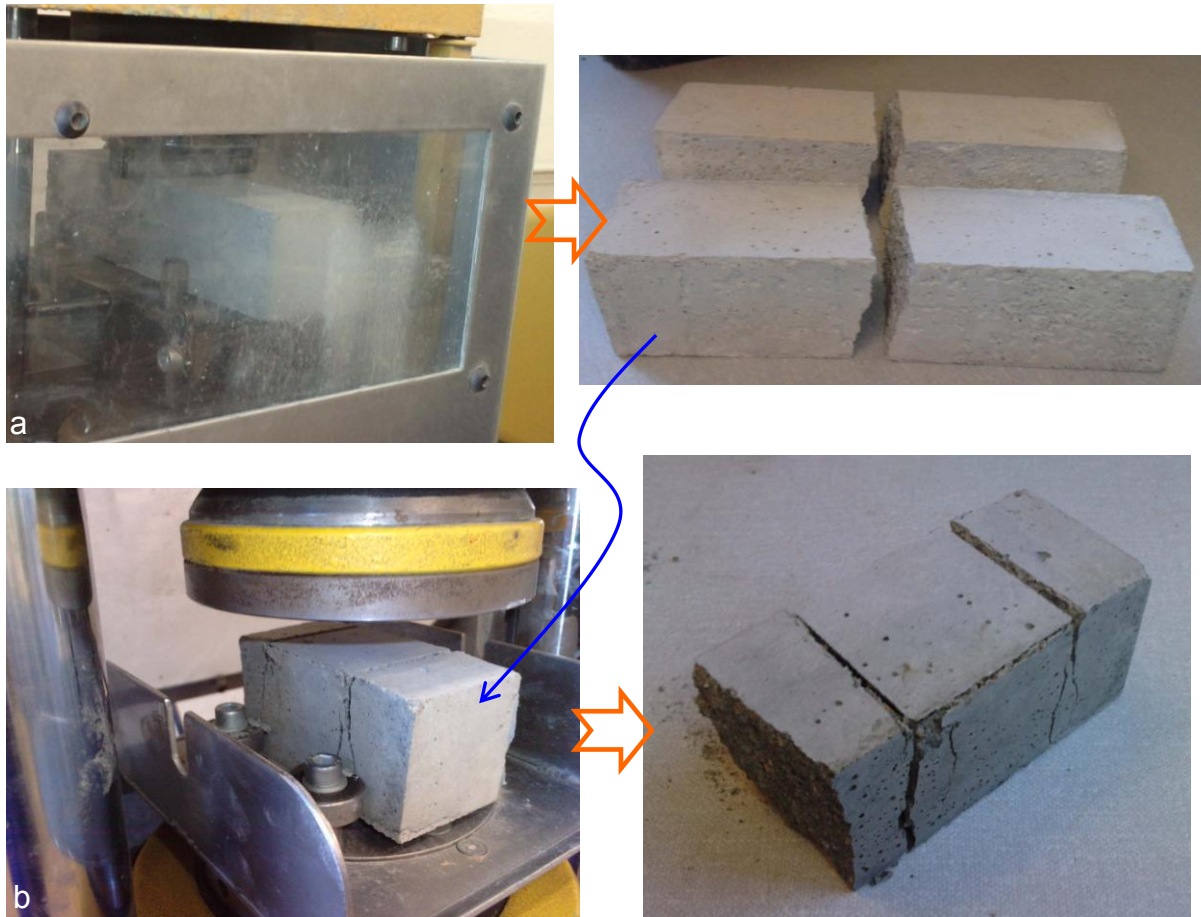


Fig.V.16 : a) test de résistance à la flexion, et éprouvette cassée résultant du test ;  
b) test de résistance à la compression, et éprouvette cassée résultant du test.

Les tests de flexion et compression ont été conduits pour les échantillons présentés dans le Tableau V.9.

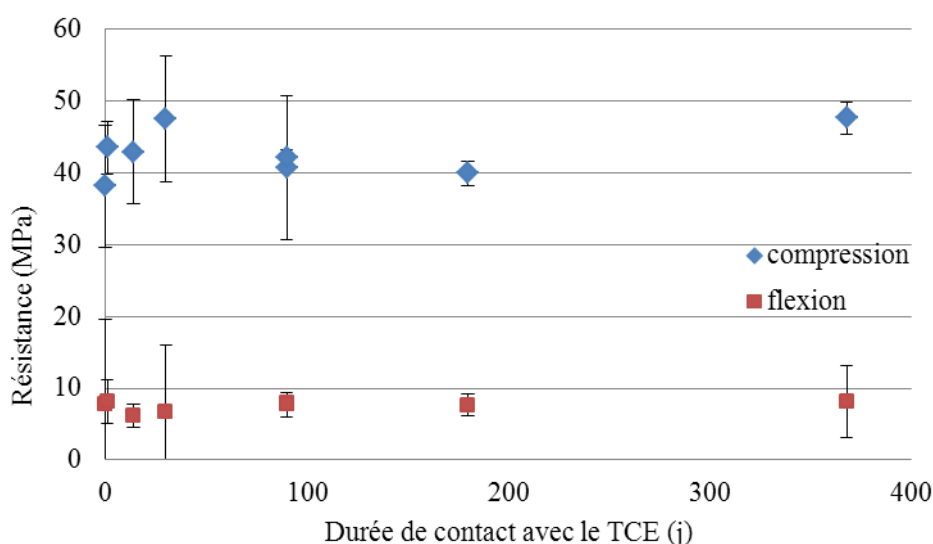
Tableau V.9 : Résultats des tests de résistance  
(le “x” signifie que les tests de flexion n’ont pas été effectués sur ces échantillons)

Réf	FLEXION		COMPRESSION tests 1 & 2				Moyennes du test de flexion (Mpa)	Moyenne du test de compression (MPa)
	kN	Mpa	kN	Mpa	kN	Mpa		
S2-w	3,52	8,24	51,40	32,13	62,80	39,25	7,73	38,16
M3-w	2,85	6,67	63,40	39,63	62,10	38,81		
M6-w	3,54	8,29	64,60	40,38	65,60	41,00		
D1-1	3,37	7,89	67,50	42,19	67,40	42,13	8,07	43,52
D1-2	3,52	8,24	72,00	45,00	71,60	44,75		
S2-1	2,63	6,16	63,80	39,88	64,10	40,60	6,09	42,92
S2-2	2,57	6,02	72,70	45,44	73,20	45,75		
M1-1	3,06	7,17	80,70	50,44	82,70	51,69	6,73	47,49
M1-2	2,68	6,28	70,30	43,94	70,20	43,88		
M3-1	3,39	7,94	68,10	42,56	68,20	42,63	7,89	40,72
M3-2	3,35	7,84	62,00	38,75	62,30	38,94		



<b>dM3-1</b>	3,33	7,79	67,90	42,44	67,30	42,06	7,70	42,22
<b>dM3-2</b>	3,25	7,61	68,20	42,63	66,80	41,75		
<b>M6-1</b>	3,23	7,56	62,90	39,31	64,80	40,50	7,65	39,97
<b>M6-2</b>	3,30	7,73	63,10	39,44	65,00	40,63		
<b>Y1-1</b>	3,60	8,43	75,10	46,94	74,40	46,50	8,14	47,63
<b>Y1-2</b>	3,35	7,85	77,70	48,56	77,60	48,50		
<b>MIN</b>							6,09	39,97
<b>MAX</b>							8,14	50,69
<b>Écart-type (%)</b>							9,54	9,43

L'écart-type entre les résultats est assez faible (<10%), avec parfois un écart-type plus important pour les résultats des échantillons d'un même ensemble que pour les moyennes des ensembles entre eux. Comme illustré dans la Fig.V.17, aucune relation entre la durée de contact avec le TCE et la résistance des échantillons ne ressort clairement. Une certaine augmentation de résistance avec le temps de contact au TCE semble s'observer, mais cette augmentation est probablement due à une poursuite d'hydratation jusqu'à 1 an.



**Fig.V.17 : Résultats des tests de résistance (moyenne pour chaque ensemble d'éprouvette). Les barres d'erreur représentent l'écart-type entre les spécimens d'un même ensemble (même durée de contact avec le TCE), en %.**

### 3.2.3 Mesures de porosité

Des mesures de porosité à l'eau ont été conduites, par pesée hydrostatique, sur des échantillons et sur des témoins, en utilisant une balance précise (*Balance Sartorius LP6200S*, précision  $\pm 0,001$  g). Le protocole utilisé est celui recommandé et décrit dans AFPC-AFREM (1997).



Les résultats des mesures de porosité à l'eau, présentés dans le Tableau V.10, ne montrent pas d'impact significatif du TCE sur la porosité des échantillons de mortier.

Tableau V.10 : Résultats des mesures de porosité à l'eau

	porosité	Porosité moyenne de l'éprouvette	Ecart-type (%)	Masse volumique sèche (kg/m <sup>3</sup> )	Masse volumique moyenne de l'éprouvette	Ecart-type (%)
Témoins	D1-w a	19,21	0,68	2,10	2,10	0,09
	D1-w b	19,03		2,10		
	M1-w a	18,89	3,04	2,11	2,11	0,23
	M1-w b	19,79		2,10		
	M1-w c	18,71		2,11		
	Y1w-a	17,52	0,34	2,13	2,12	0,32
	Y1w-b	17,95		2,12		
	Y1w-c	17,27		2,13		
	D1 a	17,94	1,56	2,11	2,12	0,26
	D1 b	17,84		2,11		
	D1 c	17,42		2,12		
	W2 a	18,61	1,48	2,13	2,13	0,24
	W2 b	18,19		2,13		
	W2 c	18,70		2,12		
	M1 a	19,83	1,39	2,10	2,10	0,36
	M1 b	20,12		2,10		
	M1 c	19,57		2,11		
	M3 a	18,20	0,77	2,11	2,11	0,15
	M3 b	18,13		2,11		
	M3 c	18,40		2,10		
	dM3 a	17,89	1,54	2,12	2,12	0,26
	dM3 b	18,16		2,12		
	dM3 c	18,45		2,11		
	M6 a	18,80	0,44	2,11	2,11	0,28
	M6 b	19,20		2,11		
	M6 c	18,31		2,12		
	Y1 a	18,71	0,46	2,11	2,10	0,36
	Y1 b	19,59		2,09		
	Y1 c	19,35		2,10		
	MIN	17,74		MIN	2,10	
	MAX	19,84		MAX	2,13	
	Moyenne	18,64		Moyenne	2,11	

Nous avons mesuré la porosité à l'eau de 3 éprouvettes témoins : D1, M1, Y1, qui n'ont pas été en contact avec le TCE, mais dont les porosités ont été mesurées en même temps que les éprouvettes de même dénomination subissaient les mesures post-contact (c'est-à-dire, pour ces 3 éprouvettes, au bout d'un jour, un mois, et un an respectivement). Théoriquement, la porosité des éprouvettes

témoins devraient être la même, quel que soit le moment où la mesure est effectuée, car toutes les éprouvettes ont subi une longue cure dans l'eau qui stabilise l'hydratation.

Les porosités minimales et maximales mesurées ne correspondent pas, comme nous aurions pu le supposer, aux témoins ou aux échantillons étant restés le plus longtemps en contact avec le TCE. Nous pouvons déduire de ces résultats que le contact avec les vapeurs de TCE ne modifie pas la macroporosité du mortier.

Des mesures de **porosimétrie mercure** (avec l'appareil *Pascal 240*, déjà présenté dans la partie précédente) ont également été effectuées sur quelques échantillons, afin de déterminer si le contact avec le TCE affecte la microporosité des échantillons de mortier. Le protocole décrit par Baroghel-Bouny (2002) a été suivi. Les résultats sont présentés dans le Tableau V.11.

**Tableau V.11 : Résultats des mesures de porosité au Mercure pour 3 échantillons ayant été en contact avec le TCE (pour 3, 6 et 12 mois), et pour deux témoins (éprouvettes sans contact avec le TCE, et porosité mesurée à T0 et à au bout d'un an).**

	M3-3	M6-3	A1-3	Moyenne	Ecart-type (%)
<b>Volume total des pores (mm<sup>3</sup>/g)</b>	58,22	61,35	59,34	59,63	2,65
<b>Surface totale des pores (m<sup>2</sup>/g)</b>	3,19	2,24	2,18	2,54	22,11
<b>Diamètre moyen des pores (nm)</b>	72,99	109,15	108,45	96,86	21,34
	témoins	<b>Y1-t</b>	<b>D1-t</b>	<b>Moyenne témoins</b>	<b>Ecart-type (%)</b>
<b>Volume total des pores (mm<sup>3</sup>/g)</b>		50,19	72,85	61,52	26,04
<b>Surface totale des pores (m<sup>2</sup>/g)</b>		1,92	3,33	2,62	37,86
<b>Diamètre moyen des pores (nm)</b>		104,32	87,48	95,90	12,41

Pour la micro-porosité également, aucune relation avec la durée du contact avec le TCE ne peut être établie.

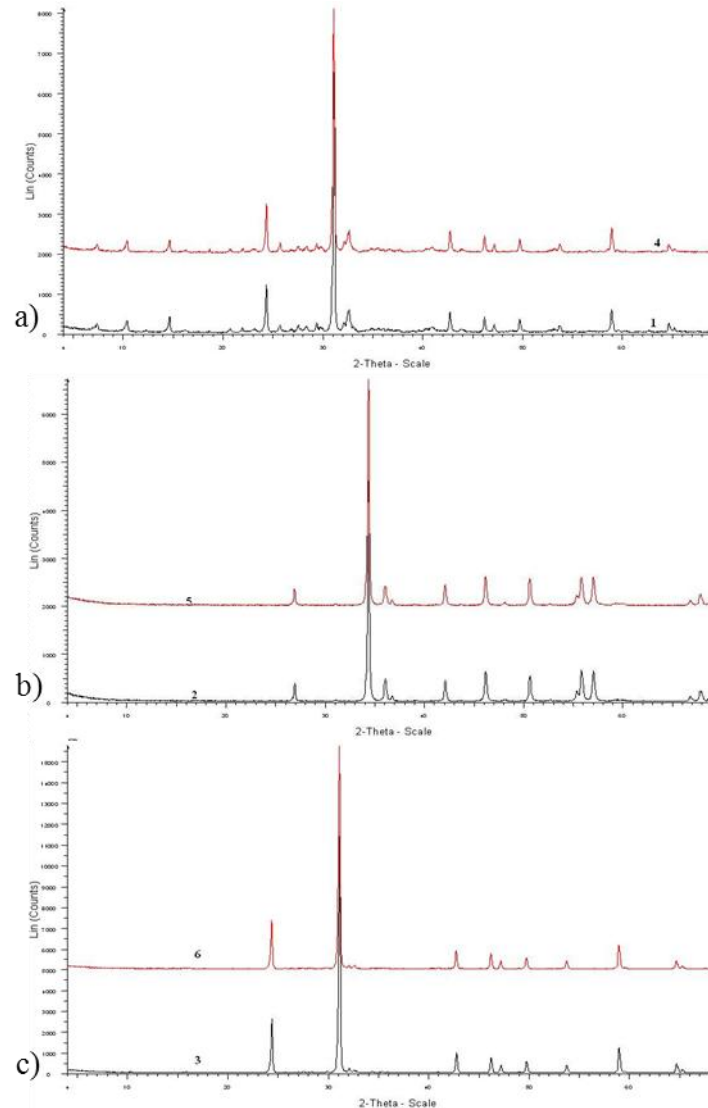
### 3.3 Tests sur les poudres

Comme pour les mortiers, les poudres ont été placées sous ventilation après le contact avec le TCE, et avant les mesures.

#### 3.3.1 Analyse minéralogique par DRX

Des analyses minéralogiques ont été conduites sur les poudres, afin de vérifier si la minéralogie des poudres a changé suite au contact avec le TCE. Nous avons utilisé la technique de diffraction de rayons-X (DRX, *Siemens D5000*; cathode en cuivre; voltage de l'anode: 40 kV; puissance: 30 mA).

Aucun changement dans la minéralogie des poudres n'a été observé pour les échantillons de poudres restés en contact 0, 85 ou 245 jours avec les vapeurs de TCE, ni pour ceux ayant eu contact avec du TCE liquide. La Fig.V.18 présente les diffractogrammes obtenus pour les trois types de poudres, pour un témoin et un échantillon resté 245 jours en contact avec le TCE.



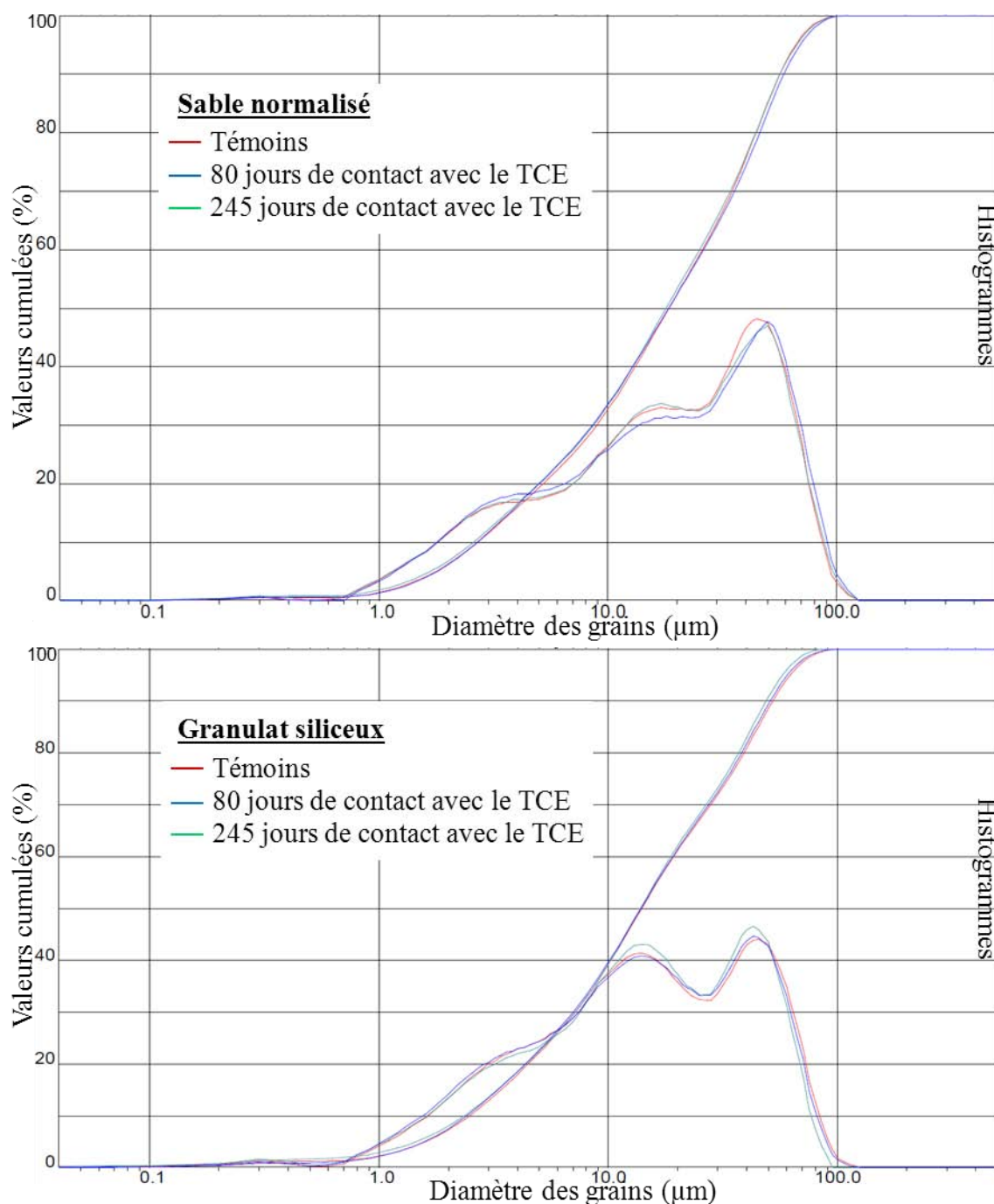
**Fig.V.18 : Diffractogrammes, d'échantillons témoin, en noir et d'échantillons restés 245 jours en contact avec le TCE, en rouge : a) sable normalisé ; b) agrégat siliceux ; c) agrégat calcaire.**

### 3.3.2 Granulométrie LASER

Des mesures de la taille des grains des poudres (granulométrie) ont été effectuées sur les 3 types de poudres, pour les 3 durées et les témoins. Pour cela nous avons utilisé un granulomètre LASER

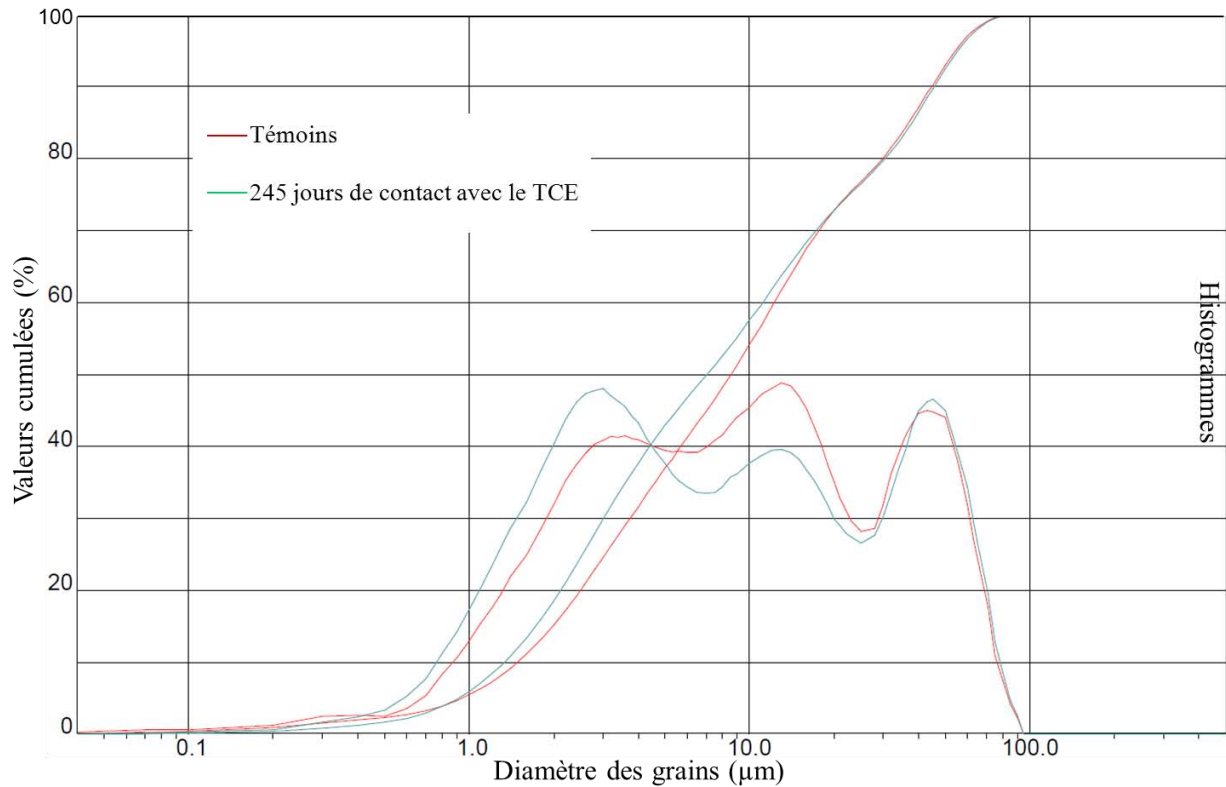
(CILAS, Particle Size Analyser 1090 LD). Le solvant utilisé est de l'eau. Le but étant de déterminer si le contact avec le TCE a modifié la taille des particules.

La taille des particules de poudre de sable normalisé et d'agrégat siliceux, présenté en Fig.V.19, n'ont pas significativement évoluée malgré le contact avec le TCE. Ce qui confirme que la silice qui compose majoritairement ces agrégats est peu propice à la dégradation par le TCE.



**Fig.V.19 : Résultats des mesures de granulométrie pour les poudres de sable normalisé et d'agrégat siliceux. (valeurs cumulées en fonction du diamètre des particules, pour un témoin, en rouge, l'échantillon resté 80 jours en contact avec le TCE, en bleu, et l'échantillon resté 245 jours en contact avec le TCE, en vert)**

Par contre, la granulométrie des poudres d'agrégat calcaire a significativement changé après le contact avec les vapeurs de TCE. Comme nous pouvons le voir sur la Fig.V.20, la courbe des valeurs cumulées est déplacée vers les particules fines pour l'échantillon qui est resté 245 jours en contact avec le TCE (phénomène également visible pour l'échantillon resté 85 jours, mais de manière moins flagrante).



**Fig.V.20 : Résultats des mesures de granulométrie pour les poudres d'agrégat calcaires. (valeurs cumulées en fonction du diamètre des particules, pour un témoin, en rouge, et l'échantillon resté 245 jours en contact avec le TCE, en vert)**

Cette dégradation pourrait être due à une attaque du TCE directement, ou d'un de ces dérivés (comme le DCE-Dichloro-éthylène), ou encore l'HCl (acide chlorhydrique). L'acide chlorhydrique est en effet nocif pour le béton qui contient beaucoup de calcium lixiviable.

### 3.4 Conclusion quant à la détérioration du béton par le TCE

Les tests et mesures conduites dans cette étude n'ont pas mis en évidence de détérioration significative du béton par le TCE. Les agrégats calcaires du béton sont apparemment attaqués par le TCE, mais les échantillons de mortier n'ont montré ni signe de faiblesse, ni de modification de porosité, suite au contact avec les vapeurs de solvant. Des mesures supplémentaires (comme des mesures de perméabilité, ou des observations microscopiques) pourraient permettre d'obtenir des informations complémentaires, mais il faut alors disposer de plus d'éprouvettes.

Notons tout de même que dans les cas réels de pollution, le TCE est parfois dégradé en DCE, par des phénomènes de biodégradation anaérobie ou de dégradation aérobie, réactions qui produisent également de l'HCl. Par la suite, l'attaque acide est un facteur connu de détérioration du béton par dissolution de l'hydroxyde de calcium de la pâte de ciment.

D'autre part, les tests présentés ici ont été conduits sur les composés classiques d'un béton non-armé. Il serait intéressant d'étudier l'impact de la dégradation par le TCE du cadre métallique d'un béton armé.

## CONCLUSION DU CHAPITRE :

Nous avons obtenu, dans ce chapitre, des valeurs caractérisant les propriétés statiques et dynamiques liées à la géométrie et à la structure du béton. Nous avons utilisé ou mis en place des protocoles permettant de mesurer, à partir de prélèvement sur site, par exemple, la porosité (qui vaut dans notre cas 16.5%), la perméabilité (très variable selon les échantillons de  $3.10^{-18}$  à  $1.10^{-14}$  m<sup>2</sup>), la tortuosité du milieu, à partir de la diffusion effective (les valeurs obtenues sont élevées, de l'ordre de 400, mais notre système est limité à des milieux suffisamment perméables et poreux, la contrainte des milieux très peu perméables reste présente). Ces grandeurs caractéristiques sont généralement utilisées pour les estimations dans les modèles analytiques disponibles (J&E, Volasoil, etc..). Dans le chapitre VII nous étudierons les transferts de TCE à travers le béton.

Nous avons, par ailleurs, constaté que, malgré son agressivité, le TCE ne modifie pas les propriétés du béton.

Dans la description des transferts à travers le béton, il faut tenir compte de ces propriétés, mais aussi de la présence de fissures. Nous pouvons nous interroger sur la conséquence des fissures sur la modélisation des transferts à travers le béton. C'est ce qui est traité dans le chapitre suivant.

Lire  
la seconde partie  
de la thèse